



Universidade de Aveiro
2014

Departamento de Engenharia de Materiais e
Cerâmica

**Ricardo Jorge Santos
Barros**

Estabilização da cor vermelha no vidro industrial



Ricardo Jorge Santos Barros Estabilização da cor vermelha no vidro industrial

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Helena Figueira Vaz Fernandes, Professora Associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

Why?

The tank is sick and the pull is down,
The glass full of blisters and dirty sick.

The air is thick and humour is bad,
Even the salesman appears on the scene
And says with troubled face, how is this possible
I cannot understand

The melter, the supervisor, the engineer,
All stand silently around the furnace,
Looking at it from the front and the rear
And examine the samples with staring eyes.

After they had looked into the tank long enough
The glass by itself became good again.
Now the flame is hot and the colour is white
Humour is good but one thing puzzles all...

The problem disappeared and no one knows why.

- adaptado de *Glass, August 1983*

o júri

presidente

Prof.^a Doutora Isabel Margarida Miranda Salvado

Professora Associada no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro

Prof.^a Doutora Márcia Gomes Vilarigues

Professora Auxiliar no Departamento de Conservação e Restauro, Universidade Nova de Lisboa

Prof.^a Doutora Maria Helena Figueira Vaz Fernandes

Professora Associada no Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro e à Vista Alegre Atlantis, S.A., nas pessoas da prof^a Maria Helena Fernandes e Eng^a Ana Gil (respetivamente), minhas orientadoras e conselheiras, pela oportunidade que me foi dada para elaborar este trabalho, na área científica e tecnológica que mais me atrai, permitindo-me desenvolver as minhas aptidões de investigação, sair da minha zona de conforto ao experimentar o dia-a-dia industrial e ganhar a capacidade de conjugar as duas realidades.

A todo o pessoal do laboratório 9.2.4 pela simpatia e boa disposição e, em especial, à Patrícia, pela ajuda com o processo de fusão e manuseamento dos fornos, e à Erika e Filipe, pelo apoio na produção dos cadinhos necessários para as fusões.

À Joana, ao Artur e ao prof. Augusto Lopes, do laboratório 9.1.8, por todas as sugestões dadas e auxílio prestado na preparação e análise de amostras.

Ao prof. João Labrincha, pela disponibilidade de utilização do seu forno para cozer os meus cadinhos, e ao Rui Novais, do laboratório 9.2.7, pelo auxílio no seu manuseamento.

Ao Dr. Manuel Ribeiro, do Instituto Politécnico de Viana do Castelo, pela disponibilidade e realização da análise térmica diferencial e termogravimétrica.

Às técnicas de laboratório do DEMaC Ana, Maria João e Célia, pela condução de análises de caracterização de materiais.

Na fábrica, aos engenheiros Luís, Alexandre e Ana e à Telma, pela boa disposição com que me receberam e deram a conhecer o ambiente fabril, ao Cláudio pela preparação das amostras para espectrofotometria, e aos restantes colaboradores pelo bom humor e conselhos que certamente me irão ser úteis no futuro.

Um especial obrigado à D^a Ascensão Almeida e à D^a Esperança Cravo, pela disponibilidade e facilidade de alojamento em Alcobaça.

Aos meus amigos de longa e curta data por todos os momentos de diversão e afastamento das preocupações académicas. Sem o Amaral, o Bernardo, a Bibiana, o Carlos, a Catarina, o Coelho, o Marco, o Sarnadas e o Vilarinho, estes meses teriam sido mais aborrecidos.

Por fim, à minha família, em particular aos meus pais, por todo o apoio que me deram, mesmo nos momentos menos bons e de maior stress e sem o quais nada disto teria sido possível. Muito obrigado!

Palavras-chave

Vidro vermelho, Estabilização, Cor, Sulfosseleneto de cádmio, indústria, CIE-Lab

Resumo

A obtenção de cor vermelha no vidro é um dos mais antigos e complexos desafios da indústria vidreira, devido ao conjunto de variáveis que influenciam a química dos cromóforos responsáveis pela cor no vidro e cujo impacto depende do restrito controlo das condições de produção.

Este trabalho, baseado num estágio, em parceria com a fábrica Atlantis, VAA, pretendeu ser uma aproximação laboratorial ao desafio industrial que é a estabilização da cor do vidro vermelho, utilizando como pigmento o sulfosseleneto de cádmio. Dele resultou uma melhor compreensão das variáveis associadas aos mecanismos de produção da cor vermelha no vidro, e um conjunto de sugestões a por em prática na fábrica.

Começou-se pela identificação e quantificação da dispersão de cores, produzidas na fábrica utilizando o sistema CIE-Lab, e fez-se a caracterização química, estrutural e térmica do vidro vermelho, recorrendo a técnicas como fluorescência de raios-X, microscopia eletrónica de transmissão, e análises térmicas diferencial, termogravimétrica e dilatométrica. Partindo da composição utilizada na indústria, procedeu-se também à fusão laboratorial de várias cargas, estudando o efeito de variáveis como a temperatura de fusão, o tempo de fusão, o tempo de recozimento e o teor de ZnO, tendo também sido testada a velocidade de arrefecimento. Concluiu-se que os fatores que mais influenciam a cor são a temperatura de fusão, a percentagem de ZnO na carga e a velocidade de arrefecimento. Para as condições experimentais no laboratório, a melhor estabilização da cor vermelha foi conseguida para a temperatura de fusão de 1300 °C, percentagens de ZnO de 5,5-8% molar. Também ficou provado que velocidades de arrefecimento diferentes resultam em cores diferentes. Na readaptação ao ambiente fabril, a quantidade ótima de ZnO considerada foi de 10% (molar) e foram aplicadas medidas a nível produtivo, como o aquecimento uniforme dos moldes e a limpeza preventiva dos potes. Como resultado, foi possível reduzir a taxa de refugo de vidro vermelho na fábrica de 60 para 10%.

Keywords

Red glass, Stabilization, Color, Cadmium sulphoselenide, industry, CIE-Lab

Abstract

Obtaining of red color in glasses is one of the oldest and more complex challenges of the glass industry, due to the amount of variables that influence the chemistry of chromospheres, whose impact depends on the strict control of the production conditions.

This work, based on an internship in the Atlantis, VAA factory, intended to be an approximation in the laboratory to the industrial challenge, of stabilizing the red color in glass, using cadmium sulphoselenide as the pigment. This work resulted in a better understanding of the variables associated to the mechanisms of red glass production and a set of suggestions to apply inside the factory.

The first step was the identification and quantification of the color dispersion in the fabricated products, using the CIE-Lab system, and then the glass was submitted to a chemical, structural and thermal characterization, using several techniques such as X-ray fluorescence transmission electron microscopy, and thermal analysis (differential, gravimetric and dilatometer). Based on the industrial batch composition, several melts were made in the laboratory, in order to study the effect on color of different variables such as the melting temperature, the melting time, the annealing time and the ZnO content as well as the cooling rate. It was concluded that the most important factors for the color were the melting temperature, the percentage of ZnO and the cooling rate. For experimental conditions in the laboratory, the best red color stabilization was achieved for a melting temperature of 1300 °C and percentages of ZnO between 5,5 and 8 mol%. It was also proved that different cooling rates result in different colors.

When adapting to the industrial environment, the optimal ZnO content was considered 10% (molar) and several productive measures were applied within the factory, such as a uniform heating of the molds and the preventive cleaning of the furnaces. As a consequence of these initiatives the productive refusal rate of red glass dropped from 60 to 10%.

Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	v
Lista de abreviaturas e símbolos	vii
Capítulo 1	1
1. Introdução e enquadramento	3
1.1. Vista Alegre Atlantis.....	3
1.2. Processo de fabrico	4
1.3. Vidro vermelho	8
Capítulo 2	11
2. Estado da arte	13
2.1. Estrutura do vidro	13
2.1.1. Teoria de rede de Zachariasen-Warren	14
2.1.2. Função dos constituintes	16
2.2. Origem da cor.....	17
2.2.1. Dispersantes metálicos (<i>ruby glass</i>)	17
2.2.2. Cu + Cu ₂ O	17
2.2.3. Calcogenetos de cádmio	18
2.2.4. Complexos iónicos.....	20
2.3. Quantificação da cor.....	21
2.3.1. Coordenadas de cor	23
Capítulo 3	27
3. Procedimento experimental	29
3.1. Metodologia – Identificação e análise do problema de coloração	29
3.2. Aproximação laboratorial	30
3.2.1. Efeito de temperatura e tempo de fusão, tempo de recozimento e percentagem de ZnO.....	30
3.2.2. Efeito da taxa de arrefecimento	32
3.3. Aproximação industrial – alterações ao processo	33
3.4. Técnicas utilizadas	33
3.4.1. Análise dilatométrica.....	33
3.4.2. Análise térmica diferencial e termogravimétrica.....	34

3.4.3.	Espectrofotometria UV-visível-IV	34
3.4.4.	Fluorescência de raios-X	35
3.4.5.	Espectrofotometria por plasma com acoplamento indutivo	36
3.4.6.	Microscopia eletrônica de transmissão	36
Capítulo 4	37
4.	Resultados e discussão	39
4.1.	Identificação do problema de coloração.....	39
4.2.	Caracterização do vidro e do pigmento.....	42
4.2.1.	Composição química (FRX, EDS, ICP).....	42
4.2.1.	Microscopia eletrônica de transmissão	46
4.2.2.	Comportamento térmico	47
4.3.	Avaliação dos parâmetros que influenciam a cor do vidro	49
4.3.1.	Efeito da temperatura de fusão.....	49
4.3.2.	Efeito do tempo de fusão.....	51
4.3.3.	Influência da percentagem de ZnO.....	53
4.3.4.	Efeito do tempo de recozimento	60
4.4.	Processo fabril – influência da percentagem de ZnO.....	62
4.5.	Outras considerações – análise crítica	65
Capítulo 5	67
5.	Conclusões e futuros desenvolvimentos	69
Referências	71

Índice de Figuras

Figura 1 - Esquema de produção do vidro vermelho.....	5
Figura 2 – Ciclo tempo-temperatura de um pote de vidro vermelho.....	6
Figura 3 - a) Peça amarela/laranja; b) Peça escura/queimada.....	8
Figura 4 - Peça com tom esverdeado	8
Figura 5 - Peças com diferentes tonalidades	9
Figura 6 - Peças com o vermelho pretendido.....	9
Figura 7 - Comportamento térmico típico de um vidro vs cristal [6]	13
Figura 8 - Rede tridimensional proposta na teoria de Zachariensen-Warren, num vidro de sílica sem (a) e com (b) modificadores de rede [5].....	15
Figura 9 - Espectros de transmissão de radiação para vidro azul (a) e vermelho (b) [5]	22
Figura 10 - Sistema de coordenadas CIE-Lab [18]	24
Figura 11 - Representação gráfica das coordenadas C e h° , no plano a^*-b^* [15].....	26
Figura 12 - Esquema do ciclo térmico utilizado nas fusões laboratoriais efetuadas	32
Figura 13 - Princípio de funcionamento de um espectrofotómetro	35
Figura 14 – Representação da diferença das coordenadas a^* e b^* entre o vermelho do padrão e das diversas peças	39
Figura 15 – Representação da variação de a^* , b^* e L^* de peças aleatórias de vidro vermelho.....	41
Figura 16 - Espectro de EDS, para vidro de fábrica, com os elementos do pigmento (Cd, S e Se) destacados.....	43
Figura 17 - Espectro de EDS, para vidro laboratorial (CO.T13), com os elementos do pigmento (Cd, S e Se) destacados	44
Figura 18 - Nanografia do vidro laboratorial CO.T13.....	46
Figura 19 - Dilatometrias feitas a 3 vidros com tonalidades vermelhas diferentes.....	47
Figura 20 - ATD/TG feita a vidro vermelho industrial	48
Figura 21 - Influência da temperatura de fusão, nas coordenadas a^* e b^* , e comparação com padrão, para a composição original.....	49
Figura 22 - Influência da temperatura de fusão, nas coordenadas a^* , b^* e L^* , e comparação com padrão, para a composição original	50
Figura 23 - Influência do tempo de fusão, nas coordenadas a^* e b^* , e comparação com padrão, para a composição original	51

Figura 24 - Influência do tempo de fusão, nas coordenadas a^* , b^* e L^* , e comparação com padrão, para a composição original.....	52
Figura 25 - Influência do ZnO nas curvas de dilatométrica do vidro vermelho	53
Figura 26 - Influência da composição do vidro, nas coordenadas a^* e b^* , comparativamente ao padrão	54
Figura 27 - Influência da composição do vidro, nas coordenadas C e h^0 , comparativamente ao padrão	55
Figura 28 - Influência da composição do vidro, nas coordenadas a^* , b^* e L^* , comparativamente ao padrão	56
Figura 29 - Diferentes cores obtidas numa fusão da composição Zn12	58
Figura 30 - Diferença de cor entre o vidro, com 10% de ZnO, resultante de frita (a), arrefecimento normal (b) e arrefecimento lento dentro do cadinho (c).	59
Figura 31 - Influência do tempo de recozimento, nas coordenadas a^* e b^* , e comparação com padrão, para a composição original.....	60
Figura 32 - Influência do tempo de recozimento, nas coordenadas a^* , b^* e L^* , e comparação com padrão, para a composição original	61
Figura 33 - Diferença das coordenadas a^* e b^* entre o vermelho padrão e diversas peças produzidas na fábrica, após alteração da carga.....	62
Figura 34 - Diferença das coordenadas a^* , b^* e L^* entre o vermelho padrão e diversas peças produzidas na fábrica, após alteração da carga	63
Figura 35 - Exemplos de alguns defeitos possíveis de adulterar a leitura do espectrofotômetro.....	64

Índice de Tabelas

Tabela 1- Composição da carga de matérias-primas, em % (peso), para um pote.	6
Tabela 2 – Matérias-primas, componentes resultantes e respectivas funções.....	16
Tabela 3 - Diferentes cores dentro do sistema CdSe-CdS [12]	19
Tabela 4 - Composições de vidros produzidos.....	31
Tabela 6 - Condições das diversas fusões.....	31
Tabela 5 - Cargas utilizadas nas fusões	31
Tabela 7 - Composição do vidro fabril, de acordo com FRX.	42
Tabela 8 - Principais pontos retirados da dilatometria a vidro industrial com diferentes tonalidades de vermelho.....	47
Tabela 9 - Principais pontos retirados da dilatometria.....	53

Lista de abreviaturas e símbolos

A – Absorvância	h - horas	R - Reflectância
a/a* - Oposição vermelho-verde	h° - Ângulo de tonalidade	S - Enxofre
AD – Análise dilatométrica	I – Radiação incidente	S.A. – Sociedade anónima
ATD/TG – Análise térmica diferencial e termogravimétrica	I _d – Radiação transmitida	Sb - Antimónio
ASTM – <i>American Society for Testing and Materials</i>	I _p – Radiação refletida	Se - Selénio
Au – Ouro	I _a – Radiação absorvida	Si - Silício
b/b* - Oposição amarelo-azul	ICP – <i>Inducted coupled plasma spectroscopy</i>	Sn - Estanho
C – Saturação	IV - Infravermelhos	T - Temperatura
c – Concentração de espécie absorvente	K - Potássio	T - Transmitância
Ca – Cálcio	k - <i>Kilo</i>	t - Tempo
Cd – Cádmió	L/L* - Clareza/luminosidade	t - Espessura
Ce – Cério	M – Massa molecular	tan ⁻¹ – Arco-tangente
C.I.E. - <i>Commission Internationale de l'Eclairage</i>	m - Metros	Te – Telúrio
Co – Cobalto	m - Massa	TEM – <i>Transmission electronic microscopy</i>
cps – Contagens por segundo	Mg - Magnésio	Tg – Temperatura de transição vítrea
Cr – Crómio	min - Minutos	VAA – Vista Alegre Atlantis
Cu – Cobre	Mo - Molibdénio	Vs – <i>versus</i>
E – Diferença total de cor	mol - Molar	UK – <i>United Kingdom</i>
EDS – <i>Energy dispersive spectroscopy</i>	N – Quantidade de substância	USA – <i>United States of America</i>
e.g. – <i>Exempli gratia</i>	n - Nano	UV - Ultravioleta
eV – Electrão-volt	n – Índice de refração	Zn – Zinco
FRX – Fluorescência de raios-X	Na - Sódio	°C – Graus <i>Celsius</i>
g – Grama	Nd - Neodímio	λ – Comprimento de onda
g – Estado gasoso	Ni - Níquel	ε – Coeficiente de extinção molar
H - Hidrogénio	O - Oxigénio	% - Percentagem
	O.P.A. – Oferta pública de aquisição	Δ – Variação
	P – Fósforo	
	PAD – Ponto de amolecimento dilatométrico	

Capítulo 1

Introdução e enquadramento

1. Introdução e enquadramento

1.1. Vista Alegre Atlantis

A fábrica de vidro de Alcobaça – Cristais de Alcobaça, S.A. - começou a funcionar no ano de 1944, para a produção de vidro doméstico e lustres, utilizando o método tradicional e manual, começando também a produzir-se as primeiras peças de vidro cristal de chumbo Atlantis, através do mesmo método manual. Em 1958, e após uma reestruturação das instalações fabris, foi introduzido, pela primeira vez no país, um forno de fusão elétrica.

Desde sempre que o produto do trabalho dos vidreiros de Alcobaça foi alvo da preferência e reconhecimento do mercado nacional e, sobretudo, internacional - em 1974 a exportação representava 50 a 75% da produção da Atlantis, com especial ênfase para os Estados Unidos da América.

Em 1985 nasceu a nova fábrica da Atlantis, em Casal da Areia, Alcobaça, onde ainda hoje tem lugar a produção das peças de vidro cristal, assim como de vidro normal, exportando para mais de 20 países e com 350 colaboradores nos seus quadros. Em julho de 1996, junto a esta mesma unidade, foi inaugurado o Centro de Visitas da Atlantis, incluindo a Loja, o Museu do Vidro, Auditório e Circuito de Visitas à Fábrica.

O novo milénio trouxe novas oportunidades de reinvenção da empresa. Em 2000 a Atlantis fundiu-se com a Crisal Cristalaria Automática e em 2001 com a Vista Alegre, uma das mais antigas (fundada em 1824) e importantes empresas portuguesas de porcelana, com grande reconhecimento internacional. A criação da Vista Alegre Atlantis (VAA) permitiu, assim, o alargamento da visibilidade e do mercado de exportação da cristalaria e porcelana portuguesas. Foram incluídas também no grupo VAA a Faianças da Capôa (2002), a Ivima (2003) e a Cerexport (2004).

Em 2009, a Cerútil, empresa de loiça de mesa e de forno, pertencente à Visabeira Indústria – sub-holding do Grupo Visabeira – realizou com sucesso uma OPA à VAA.

No ano de 2011 a sede social da VAA passou para o Lugar da Vista Alegre, em Ílhavo, e foi criada a VAA Brasil – Comércio, Importação e Exportação SA, com 75% de participação da VAA. Em 2012 foi fundada a VAA UK, para uma maior participação no mercado do Reino Unido, e o Clube de Colecionadores Vista Alegre Atlantis, com o

objetivo de divulgar a porcelana e cristais portugueses por todo o Mundo. Em 2013 foi criada a Vista Alegria USA Corporation, para dinamizar a venda a retalho nesse país, assim como um *website* que incorpora uma loja online para o mercado nacional e prevê-se que dentro em breve esteja também disponível para o mercado externo.

Para acompanhar as necessidades e exigências dos seus clientes, várias foram as parcerias e contribuições de personalidades reconhecidas (e.g. Álvaro Siza Vieira, Joana Vasconcelos, Manuel João Vieira e Karim Rashid) e instituições conceituadas (e.g. Christian Lacroix e Fundação Malangatana) com a VAA.

Mais especificamente no caso da Atlantis, variadíssima é a oferta de produtos, que vai desde artigos de mesa, como copos, *flutes*, cálices, taças, frascos e garrafas, a artigos decorativos, como estátuas, esculturas, terrinas, candelabros, cinzeiros, garrafas, entre muitos outros, que são concebidos utilizando tanto *designs* clássicos e sóbrios como modernos e arrojados.

Tal como supramencionado, na Atlantis produzem-se dois tipos de materiais: vidro cristal e vidro normal, chamando-se a este último simplesmente vidro. O cristal é essencialmente incolor, enquanto o vidro pode ser incolor ou colorido, nomeadamente azul, violeta, verde, âmbar e vermelho. Este último constitui o principal caso de estudo deste trabalho, criando inúmeras dificuldades de estabilização, que serão exploradas mais à frente. Uma vez que este relatório se baseia em fórmulas concretas, das quais depende a qualidade do produto, e para não interferir negativamente com o *output* produtivo e receita económica da empresa, por via de possível competição industrial consequente da sua divulgação, foi acordada com a Atlantis, S.A. a omissão de certos dados composicionais. Esta ação em nada deverá prejudicar a discussão de resultados, permitindo que todas as partes retirem o melhor proveito possível desta parceria.

1.2. Processo de fabrico

A produção de peças de vidro vermelho, na Atlantis continua a ser feita por um processo essencialmente manual, que segue o esquema da figura 1. Inicialmente faz-se a receção e armazenamento das matérias-primas e posterior mistura, com as devidas percentagens, dependentes do tipo de vidro a produzir. O planeamento da produção de cada tipo de vidro é feito mensalmente, consoante as necessidades do mercado, embora possa sofrer alterações, caso surja alguma encomenda prioritária. No caso particular do

vidro vermelho, a composição normal de uma carga de matérias-primas é a indicada na tabela 1, na qual também se apresentam os preços das matérias-primas. Em termos de composição molar, uma carga origina um vidro com 74,07% SiO_2 , 16,96% de óxidos alcalinos, 5,42% ZnO , 0,52% $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ e 3,02% de outros componentes.

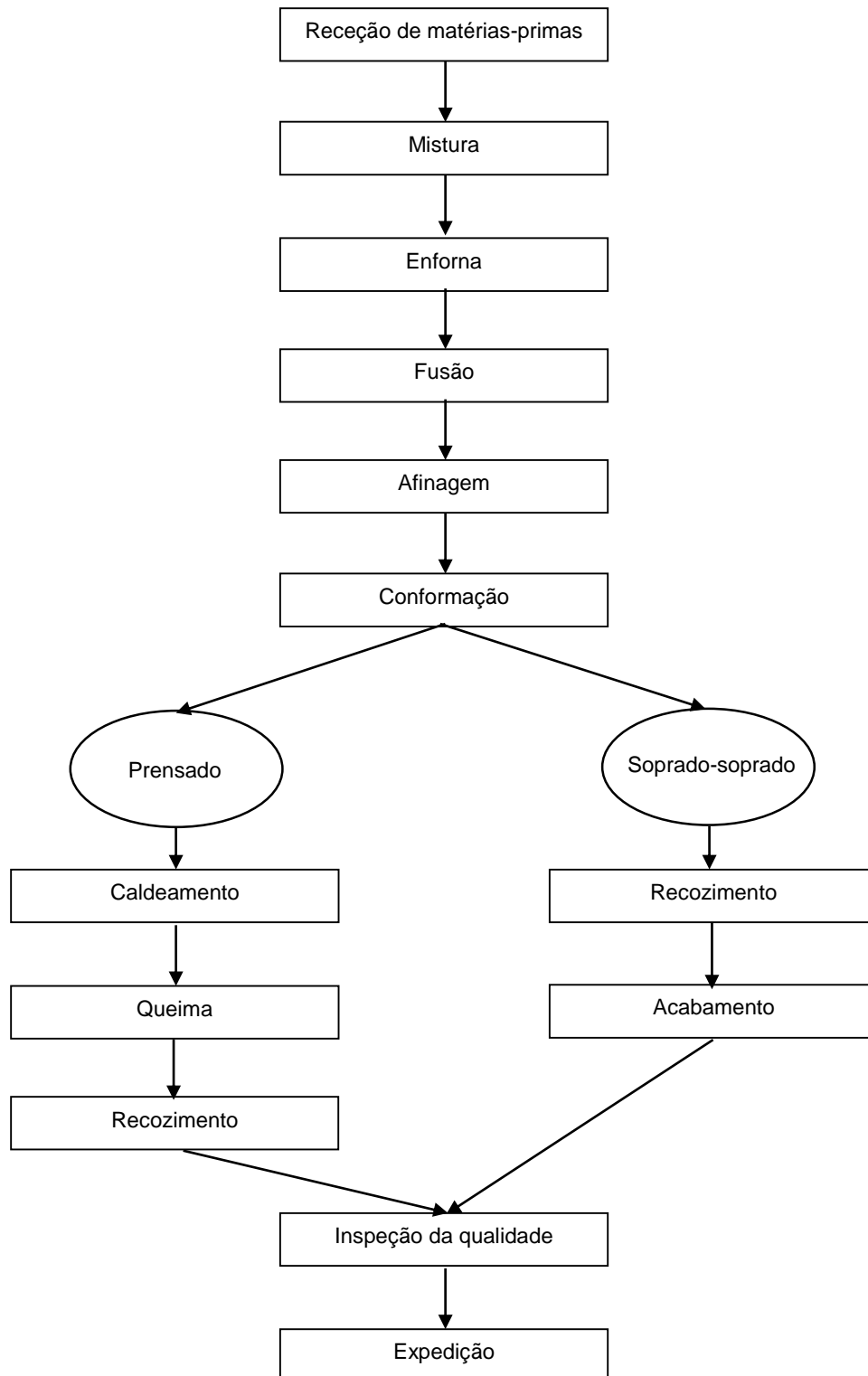


Figura 1 - Esquema de produção do vidro vermelho

Tabela 1- Composição da carga de matérias-primas, em % (peso), para um pote.

Matéria-prima	% (peso)
Areia	60,63
Carbonatos alcalinos	25,50
Óxido de zinco	6,02
Sulfosseleneto de cádmio	1,05
Outros	6,80
Total	100,00

Geralmente também é utilizado casco, numa percentagem de 10 a 20% da carga. Na fábrica, depois da devida mistura, as matérias-primas são colocadas no forno (potes de aproximadamente 400 kg de carga), meia carga às 14h30/15h e a restante às 17h/17h30 (≈ 1350 - 1365°C). A admissão da carga por 2 vezes é feita para que a temperatura interior do forno, que não desliga, não desça em demasia, como poderia acontecer se a carga fosse introduzida de uma vez. Às 18h30/19h faz-se a afinagem (1380 - 1385°C). Aproximadamente 1h depois faz-se a descida da temperatura (1050 - 1150°C , dependendo do tamanho da peça a produzir) para poder realizar a conformação, das 6h às 14h. A variação de temperaturas durante a fusão do vidro está esquematizada na figura 2.

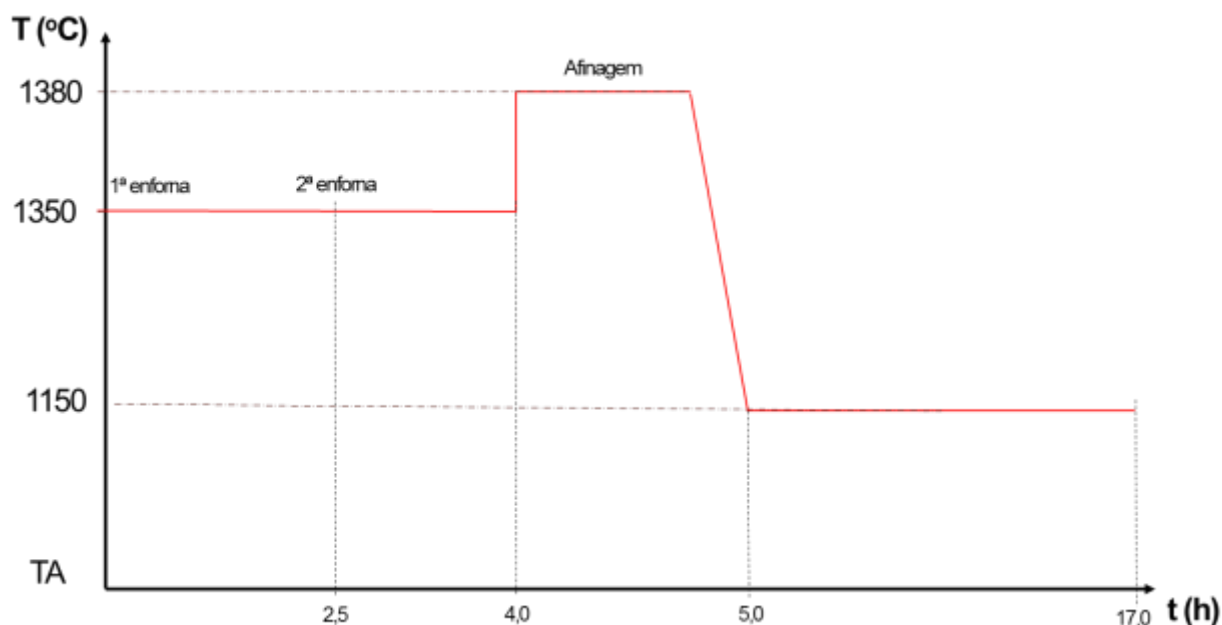


Figura 2 – Ciclo tempo-temperatura de um pote de vidro vermelho

O combustível utilizado para aquecimento dos potes é o chamado “oxigás” – mistura de gás natural (mais de 85% de metano) e oxigénio.

O processo de conformação das peças de vidro começa com a recolha manual da chamada “colha” de vidro, do forno. Com o contacto com o ar, a temperatura desce rapidamente, aumentando a viscosidade do vidro até um ponto que permite a eficaz conformação, que é semiautomática, com recurso a moldes de ferro fundido ou aço inox, através de um de dois métodos possíveis: prensado ou soprado-soprado, dependendo dos objetos pretendidos.

Para o processo de prensado, no caso do vermelho, e de forma a revelar (intensificar) a cor pretendida, é efetuado um caldeamento (operação de aquecimento), em cornuas (muflas), a cerca de 1100-1200°C, durante cerca de 30-45 segundos.

De seguida, é aplicado um tratamento térmico, designado por queima, com o objetivo de minimizar a visibilidade de arestas resultantes das juntas dos moldes. Este tratamento é semiautomático e é feito com o auxílio de maçaricos fixos, com as chamas dirigidas para as peças colocadas em plataformas giratórias. Esta fase reveste-se de especial importância, uma vez que, se a chama não for aplicada de uma forma correta, pode originar defeitos de coloração. Estes defeitos são mais visíveis no caso do vidro vermelho, por ser de difícil estabilização. As rebarbas e esquinas vivas das peças conformadas pelo método prensado (e.g., cálices) são corrigidas nesta etapa, seguindo depois para a arca de recozimento – A temperatura de entrada na arca é de cerca de 459 °C e, após de 2h30-3h, no fim do percurso, atinge a temperatura ambiente. À saída da arca, os objetos ficam prontos para o controlo de qualidade e posterior expedição.

As peças conformadas pelo processo soprado-soprado (e.g. copos de semiautomático) também têm de passar pela arca de recozimento, ficando com um vermelho menos intenso que os anteriores, e depois pela zona fria da fábrica, para sofrer um processo de acabamento e eliminação do desperdício de ligação da cana. Seguem depois para a inspeção de qualidade e expedição.

Algumas das variáveis de todo este processo, como o tipo de combustível utilizado, a atmosfera do forno, o tempo de conformação e o caldeamento, entre outros, revestem-se de particular importância para a eficácia e eficiência do mesmo [1]–[3]. A monitorização das condições e sistematização das diversas etapas também são fatores importantes para a implementação de uma cultura de melhoria contínua e

sustentabilidade do processo, tentando reduzir a quantidade de refugo que, à data do início do estágio, chegava frequentemente aos 60%.

1.3. Vidro vermelho

A cor vermelha no vidro, que será o principal objeto de análise deste trabalho, é de muito difícil estabilização aquando dos processos de fusão e moldação, a uma escala industrial. Esta dificuldade ajuda a justificar a existência de muitos defeitos de coloração como sejam a presença de uma cor amarela/laranja (figura 3.a)), vermelho escuro/queimado (figura 3.b)), verde (figura 4) e até mesmo misto (figura 5), contrastando claramente com as peças da cor vermelha pretendida (figura 6).



Figura 3 - a) Peça amarela/laranja; b) Peça escura/queimada



Figura 4 - Peça com tom esverdeado



Figura 5 - Peças com diferentes tonalidades



Figura 6 - Peças com o vermelho pretendido

Tendo em conta que as peças defeituosas apenas podem ser reaproveitadas com a sua reintrodução no vidro fundido, estas acabam por gerar enormes desperdícios de tempo, dinheiro e energia, pelo que deve ser dada a devida atenção a esta problemática.

A metodologia utilizada neste trabalho seguiu os seguintes passos:

- Quantificação da variabilidade na cor vermelha produzida na fábrica, comparando com uma cor de referência, ditada por critérios comerciais;

- Identificação e estudo, em laboratório, das principais variáveis associadas ao processo de produção da cor vermelha no vidro, estabelecendo os limites mais adequados;
- Adaptação à realidade fabril dos resultados obtidos nos ensaios laboratoriais.

A dissertação está organizada em 5 capítulos – Introdução e enquadramento, Estado da arte, Procedimento experimental, Resultados e discussão e Conclusões e futuros desenvolvimentos.

Capítulo 2

Estado da arte

2. Estado da arte

2.1. Estrutura do vidro

A definição de vidro tem vindo a modificar-se ao longo dos anos. De acordo com a norma ASTM C-169-92, um vidro é um material inorgânico formado após o rápido arrefecimento de um fundido, até um estado de rigidez, sem ocorrência de cristalização [4]. No entanto, esta definição parece já estar desatualizada, uma vez que existem vários tipos de vidros que não se enquadram nesta definição, como sejam os vidros orgânicos [2]–[4] ou vidros formados por processos de sol-gel [2]–[5], entre outros. Uma definição mais ampla deverá contemplar o conceito de que o vidro é “um sólido amorfo, com desorganização a longa distância, mas alguma organização a curta distância e que, por efeito da variação de temperatura, apresenta uma zona de transição vítrea” [2]–[4], [6] à qual estão associadas alterações estruturais relevantes para o comportamento térmico e propriedades do material amorfo final.

A zona de transição vítrea é uma das características mais singulares dos materiais amorfos como o caso dos vidros. No caso dos materiais cristalinos, no estado sólido, quando se aumenta a temperatura, existe um ponto em que as vibrações das suas redes são tão elevadas que se quebram ligações químicas, originando uma descontinuidade na linha de volume específico *versus* temperatura (linha B-C, figura 7), passando o material ao estado líquido [6].

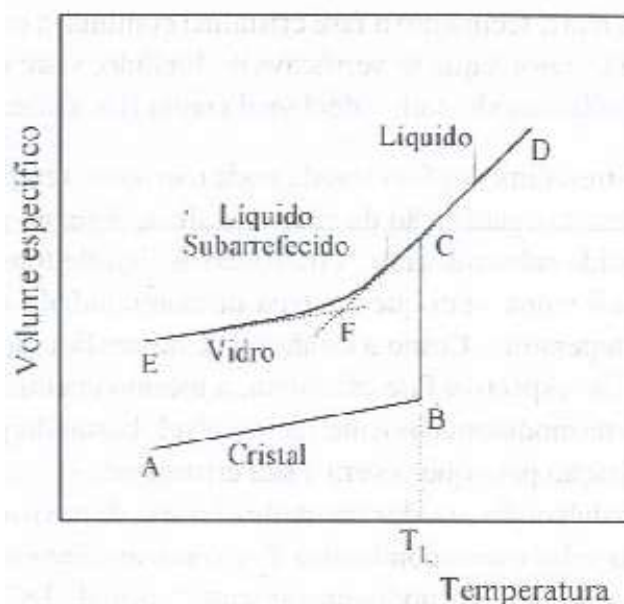


Figura 7 - Comportamento térmico típico de um vidro vs cristal [6]

Partindo do estado líquido, e baixando a temperatura, se for dado tempo suficiente ao material na “zona de descontinuidade”, para que seja possível alguma organização ordenada da estrutura, ele vai cristalizar. Ao invés, se acontecer um arrefecimento muito rápido a estrutura terá tendência a “congelar” num estado metastável – o vidro. Este pode também designar-se por líquido sobrearrefecido, uma vez que mantém algumas características de líquido, no estado sólido.

Quando o vidro, no estado sólido, é aquecido, a sua viscosidade vai diminuindo e o volume específico aumentando, ambos gradualmente, não existindo uma temperatura definida à qual se passa do estado sólido para líquido, como acontece com os cristais. Ao invés, existe uma zona de transição vítrea em que o declive da linha E-D (figura 7) aumenta bruscamente, atingindo a sua inflexão máxima no ponto F. Aqui, tanto o aumento do volume específico como a diminuição da viscosidade atingem a sua taxa máxima, continuando posteriormente a um ritmo constante. Esse ponto também pode ser visto como o “cruzar” dos comportamentos de sólido e líquido, podendo corresponder a uma temperatura fictícia, que dá alguma informação sobre o comportamento térmico do vidro, a chamada temperatura de transição vítrea (T_g) [6].

Em termos de composição, o vidro de embalagem é, tipicamente, um vidro à base de sílica e óxidos alcalinos e alcalinoterrosos, genericamente incluídos no sistema $xR_2O-yRO-(100-x-y)SiO_2$ [2], [3], [5]–[7] e com uma composição média típica: 74,00% (peso) SiO_2 , 15,30% Na_2O , 5,40% CaO , 3,70% MgO , 1,00% Al_2O_3 e 0,60% K_2O , podendo ainda apresentar outros constituintes minoritários [4]. A composição do vidro vermelho produzido pela Atlantis é significativamente diferente da apresentada, podendo, ainda assim, incluir-se no sistema $K_2O/Na_2O-ZnO-SiO_2$ [2], [5], que será abordado mais à frente.

2.1.1. Teoria de rede de Zachariasen-Warren

Apesar de os critérios de formação de vidro e a definição do sistema estrutural mais adequado a cada tipo de vidros terem evoluído ao longo do tempo, é consensual que a estrutura de um vidro, como o de embalagem, segue a teoria de rede de Zachariasen-Warren [2]–[5]. Esta teoria assume a formação de uma rede tridimensional de poliedros de baixo número de coordenação (e.g. 4 para tetraedro de SiO_4),

desorganizada a longa distância (figura 8.a)) [2]–[5], que deve obedecer a um conjunto de requisitos, entre os quais [2], [4], [5]:

- Os aniões (e.g. O^{2-}) não se devem ligar a mais do que dois cátions;
- O número de coordenação do anião do cátion da rede deve ser baixo;
- Os poliedros apenas partilham vértices e não faces nem arestas;
- Para formar a rede tridimensional, pelo menos 3 oxigénios de cada poliedro devem ser partilhados.

Estas leis referem-se a vidros simples, constituídos somente pelo óxido formador de rede [5] sendo genericamente válidas quando à rede de formadores são adicionados outros óxidos como modificadores de rede (e.g. Na_2O , K_2O e CaO). Neste caso, os seus cátions irão quebrar as ligações da rede formadora existentes e acomodar-se nos espaços interpoliedros por si criados [5], como sugere a figura 8.b).

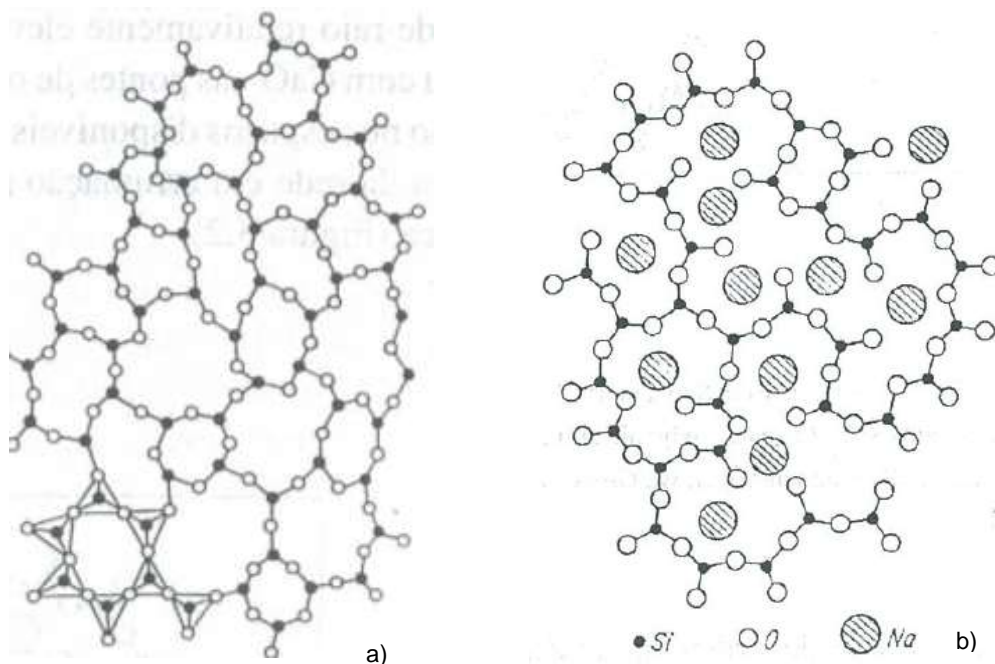


Figura 8 - Rede tridimensional proposta na teoria de Zachariassen-Warren, num vidro de sílica sem (a) e com (b) modificadores de rede [5]

2.1.2. Função dos constituintes

Dado que os diversos constituintes do vidro atuam de forma diferente na sua estrutura do vidro, Zachariasen estabeleceu um segundo conjunto de regras seguidas pela estrutura vítrea, classificando alguns dos elementos nas seguintes categorias [5]:

- Os formadores de rede (e.g. Si, B e P) devem ter um número de coordenação de 3 ou 4;
- Os modificadores de rede (e.g. Na, K, Ca e Ba) devem ter número de coordenação igual ou superior a 6;
- Os intermediários podem ajudar a consolidar a rede ou a destruí-la, mas não formam vidro *per se*.

Desta forma, as matérias-primas têm de ser devidamente escolhidas e misturadas, por forma a originar o vidro com a estrutura pretendida, “oferecendo” as propriedades desejadas. No caso específico do vidro vermelho estudado neste trabalho, as matérias-primas também obedecem a este pressuposto, encontrando-se na tabela 2 a função relevante atribuída a cada componente:

Tabela 2 – Matérias-primas, componentes resultantes e respetivas funções

Matéria-prima	Componente	Funções
Areia	SiO ₂	Formador de rede/vitrificante
Carbonatos alcalinos	Na ₂ O + K ₂ O	Modificador de rede/fundente
Óxido de zinco	ZnO	Estabilizador de cor
Sulfosseleneto de cádmio	CdS _x Se _(1-x)	Pigmento
Outros	-	Afinantes, fundentes, opacificantes, estabilizadores de cor, controladores de expansão térmica, entre outras.

As funções de alguns componentes, mencionadas na tabela 2, já foram abordadas anteriormente, como o caso de SiO₂, Na₂O e K₂O. As funções de outros, como o ZnO e o CdS_xSe_(1-x), serão explicadas mais à frente, quando se abordar a temática da cor.

Dos restantes, torna-se importante frisar a presença de compostos afinantes, cuja ação é ajuda a libertar as bolhas do vidro, homogeneizando-o, devendo desaparecer da

composição do vidro. Opacificantes e controladores de expansão térmica também são importantes na definição das características finais do vidro.

2.2. Origem da cor

A coloração dos vidros, em particular no caso dos vidros vermelhos, pode ter origens distintas. A forma mais comum de produção vidro de cor vermelha deve-se à precipitação e crescimento de partículas coloidais, que dispersam a luz. No entanto, para a produção de vidros corados, o método mais comum utiliza complexos iônicos de metais de transição. Esta alternativa não é a mais eficaz para obter o vermelho.

2.2.1. Dispersantes metálicos (*ruby glass*)

Os casos mais emblemáticos de vidros vermelhos são os chamados “*true ruby*”, que devem a sua cor vermelha à presença de precipitados metálicos [3], [5], como sejam o ouro (Au, mais tradicional), o fósforo (P), o telúrio (Te) e o silício (Si) [3]. O metal deve ser introduzido na carga na forma de um sal, entre 0,003 a 0,1% em massa, sob condições redutoras tipicamente em sistemas K_2O - CaO - SiO_2 ou K_2O - Sb_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 [3], [5]. O óxido de estanho, SnO_2 , é habitualmente adicionado nestes casos, para promover a redução do ouro [2]. Nestes vidros, a cor não aparece com o arrefecimento brusco do fundido, mas sim após um reaquecimento controlado, que permite a sua revelação, por efeito da precipitação dos coloides metálicos [5]. As partículas de ouro elementar, para darem uma coloração ótima, têm geralmente um tamanho entre os 20 e os 50 nm, embora as fronteiras se possam alargar para os 10 a 100 nm, permitindo assim a dispersão da luz [3], [4], e devem constituir entre 0,005 e 0,05%, em peso, da composição do vidro [3].

2.2.2. Cu + Cu_2O

Outro vidro vermelho, também considerado um “*ruby*” por parte de alguns autores, é o que incorpora o cobre (Cu) [3], [5]. Neste caso, existe alguma divergência sobre a

origem da cor vermelha: enquanto alguns autores consideram que a cor é produzida por precipitados metálicos de cobre (Cu^0), que deverá ser introduzido como um sal [5], outros admitem que se trata da interação mútua de precipitados de Cu^0 e de Cu_2O , com maior contribuição do óxido, e deve ser introduzido na carga sob a forma do óxido CuO [3] ou do sal CuCl_2 [5], sendo consensual que a atmosfera deve ser redutora [3], [5].

2.2.3. Calcogenetos de cádmio

Existe ainda outro exemplo de vidro vermelho, cuja cor também se deve à dispersão da luz e que alguns autores apelidam de “*ruby* de sulfosseleneto” [3], cuja natureza dos precipitados é maioritariamente coloidal, sob a forma de agregados, podendo aparecer alguns cristais [3], [5], [8]. Este tipo de vidro costuma ser obtido a partir do sistema $(0,1-0,2)\text{K}_2\text{O}-(0,1-0,22)\text{ZnO}-(0,5-0,6)\text{SiO}_2$ [5], sendo que o K_2O pode ser parcialmente substituído pelo Na_2O [5]. No entanto, o K_2O deve representar, pelo menos, 1/3 dos óxidos alcalinos presentes, sendo que estes devem corresponder, no mínimo, a 18%, em peso, do vidro [3].

Este tipo de vidro é um dos mais produzidos, a nível industrial, para obtenção da cor vermelha, embora também origine complicações técnicas para estabilização da cor, sendo difícil replicar fielmente uma mesma tonalidade. Não obstante esta ampla utilização fabril, não existem muitos estudos sobre este método, principalmente quando se trata do cariz industrial do mesmo. De facto, a parca investigação incide maioritariamente num tema muito específico – a otimização de filtros óticos para determinados comprimentos de onda [8]–[10].

Os precipitados, de calcogenetos de cádmio, têm na sua constituição cádmio (Cd) e outros elementos do grupo 16 da tabela periódica, excetuando o oxigénio [3], [5], como são o enxofre (S) e o selénio (Se) - CdS , CdSe e $\text{Cd}_{(x+y)}\text{Se}_y\text{S}_x$ (ou $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$) – e conferem a cor pretendida quando representam entre 1 a 3% do vidro [5]. Por forma a evitar perdas excessivas destes compostos por volatilização, em particular do Se , que também deve ser introduzido na forma elementar, deve-se adicionar o pigmento já na sua forma final, e ser fundido sob condições redutoras [3].

Tal como no caso do *ruby* de ouro, a cor nestes vidros, é geralmente atribuída ao crescimento de partículas de calcogenetos de cádmio. De igual modo, a cor não surge

após o rápido arrefecimento do fundido, mas sim após um reaquecimento do mesmo, a temperaturas entre os 550 e os 700°C, ou através de um arrefecimento mais lento e controlado do fundido, [2], [5]. O tamanho de partícula varia normalmente entre os 2,5 e os 10 nm, podendo chegar aos 20 nm [8]–[10], e quanto maior forem os coloides, maior será a tendência para o vermelho escurecer [2]. O tempo de revelação da cor pretendida depende de vários fatores, sendo responsável pelo crescimento das partículas, podendo chegar a 20 horas [11]. No entanto, outros autores consideram que estes precipitados, sendo semicondutores, geram a cor pela interação da sua banda proibida de energia, com radiação de certos comprimentos de onda. Neste caso, a radiação transmitida mais energética corresponde ao amarelo, varrendo o restante espectro até ao vermelho, que é a de maior comprimento de onda [5]. Assumindo esta hipótese, o tratamento de revelação não é eficaz por via do crescimento das partículas, mas sim pela formação de calcogenetos mistos que alteram a banda proibida e, conseqüentemente, a radiação absorvida [5].

Não é apenas o tempo de revelação que afeta a cor vermelha destes vidros. A relação entre o enxofre e o selênio no pigmento é um fator determinante para a cor final obtida, como apresentado na tabela 3. A presença em maior abundância do CdS levará a um amarelar do pigmento, ao passo o aumento da percentagem de CdSe, levará ao seu escurecimento [12] devido à formação de polisselenetos (CdS.CdSe_n) [3].

Tabela 3 - Diferentes cores dentro do sistema CdSe-CdS [12]

Cores no sistema CdSe-CdS		
<i>CdSe (mol%)</i>	<i>CdS (mol%)</i>	Cor
12.6	87.4	Laranja
20.0	80.0	Laranja avermelhado
36.0	64.0	Vermelho claro
43.0	57.0	Vermelho escuro
49.0	51.0	Castanho
54.5	45.5	Castanho Escuro

Uma das razões pelas quais não existe mais informação na literatura, sobre este sistema de coloração de vidro, poderá estar relacionada com a dificuldade em controlar o crescimento das partículas de sulfosseleneto e em manter a sua estequiometria no fundido, exceto para o caso do CdS [8].

O ZnO, que estabiliza a cor vermelha e os precipitados quando presente entre 8 a 10%, [3], [5], pode ser parcialmente substituído pelo CaO [5]. Não se conhecem verdadeiramente as razões que levam o óxido de zinco a estabilizar a cor mas, uma das

teorias mais aceites supõe a formação de aniões complexos (ZnS_4^{6-} e ZnSe_4^{6-}) [3]. Estes, de carácter ácido, contrastam com a alcalinidade do vidro, conferida pela presença dos óxidos de potássio e sódio, contribuindo para a estabilidade do vidro e para a fixação do selénio e do enxofre [3]. O cádmio também forma complexos semelhantes, no fundido, ainda que menos estáveis, devido ao maior tamanho deste último elemento. Com a diminuição da temperatura, há uma desestabilização dos complexos e começará a dar-se a precipitação de partículas, primeiro de CdS e depois de CdSe, cujo crescimento favorece a intensificação da cor vermelha [3].

Além disso, o ZnO pode atuar como afinante, diminuindo a viscosidade a alta temperatura, permitindo homogeneizar o fundido mais facilmente. O ZnO contribui igualmente para melhorar algumas propriedades finais do vidro, aumentando a resistência química e diminuindo o coeficiente de expansão térmica, entre outras [1].

A cor final dos vidros vermelhos pode também ser influenciada pela presença de B_2O_3 , proveniente do bórax. Regularmente usado como componente minoritário dos vidros sódico-cálcicos com o objetivo de ajudar a baixar a viscosidade do fundido, facilitando a libertação de bolhas, ele pode também entrar na matriz vítrea, como formador de rede. Neste caso, poderá contribuir para a diminuição do coeficiente de expansão térmica e para o aumento da resistência química. Nos vidros vermelhos com selénio, a sua introdução em percentagens de 4% para diminuir a viscosidade do fundido, favorece a solubilidade do Se e CdS, diminuindo as suas perdas por volatilização [1].

Devido ao carácter tóxico e nocivo para o ambiente dos seus constituintes, em particular o cádmio e selénio, a utilização de calcogenetos de cádmio, a nível industrial, deve ser cada vez mais limitada, sendo já proibida em vários países da União Europeia [13].

2.2.4. Complexos iónicos

A maioria das cores, apresentadas pelos vidros corados, é conferida pela presença de complexos iónicos de metais de transição. O mecanismo de aparecimento da cor é explicado pela teoria do campo ligante que relaciona a absorção de energia, por parte dos catiões metálicos (e.g. Co^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+}) na rede, com os saltos eletrónicos entre orbitais de valência [2], [3], [5]. A cor vermelha não é geralmente explicada por esta

teoria, mas vários autores sugerem que o íon de neodímio (Nd^{3+}) pode gerá-la, embora seja recomendada a presença do selênio elementar para enaltecer o tom encarnado [3]. Também há registros da possível formação da cor vermelha por efeito de íons de molibdênio, Mo^{6+} , na presença de Se metálico. Para isso a fusão deve ser realizada sob atmosfera redutora [13].

2.3. Quantificação da cor

Quando a radiação eletromagnética, neste caso particular a luz visível (comprimento de onda (λ) varia entre 380 e 750 nm), incide sobre um objeto, três fenômenos óticos podem ocorrer: absorção, transmissão e reflexão [14], segundo a equação 1 [5]:

$$I = I_p + I_\alpha + I_d \quad (1)$$

em que I é a radiação incidente, I_p a parte refletida, I_α a absorvida e I_d a transmitida [5].

A cor desse objeto, especificamente no caso dos vidros, depende grandemente da natureza e quantidade da radiação absorvida/transmitida.

A radiação transmitida por um material pode ser caracterizada pela transmitância, que se define pela fração de luz incidente que atravessa determinada amostra, podendo ainda ser específica para determinado comprimento de onda, seguindo a equação 2 [5]:

$$T_\lambda = \left(\frac{I_d}{I} \right)_\lambda \quad (2)$$

em que T_λ é a transmitância para o comprimento de onda λ , I_d é a radiação transmitida e I a radiação incidente [5].

Por exemplo, um vidro azul assim o é porque transmite essencialmente a luz azul (0,450-0,495 nm), absorvendo internamente as restantes, acontecendo de forma análoga para vidro e luz vermelhos (0,620-750 nm), tal como representado na figura 9 a) e b), respetivamente [5], [14].

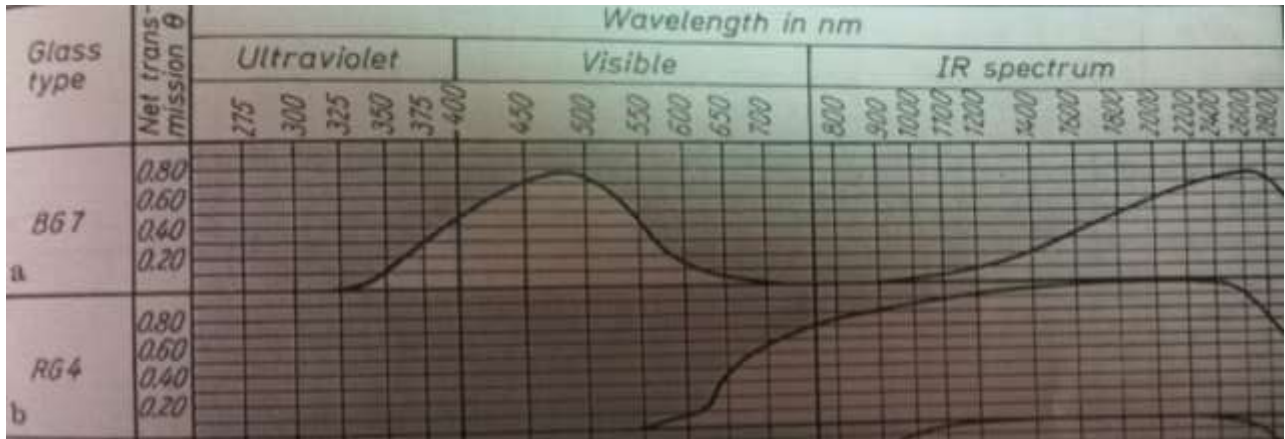


Figura 9 - Espectros de transmissão de radiação para vidro azul (a) e vermelho (b) [5]

A absorvância (A) é uma característica do material diretamente relacionada com a transmitância, pois consiste no logaritmo natural do seu inverso, conforme a equação 3:

$$A = \ln\left(\frac{I}{I_d}\right) = \ln(T^{-1}) \quad (3)$$

A radiação transmitida, pela lei de Beer-Lambert, pode ser quantificada pela equação 4:

$$I_d = I \cdot e^{-\varepsilon ct} \quad (4)$$

em que t é a espessura da peça, c é a concentração da espécie absorvente e ε o coeficiente de extinção molar, que depende do tipo de vidro, da temperatura a que é realizada a análise e do próprio comprimento de onda [3].

Para uma determinação mais correta da intensidade de radiação transmitida, deve-se ter em conta a parte da radiação que é refletida nas duas superfícies da amostra, porque o comportamento refletivo do vidro também influencia a parte de radiação transmitida, resultando na equação 5:

$$I_d = I \cdot (1 - R)^2 \cdot e^{-\varepsilon ct} \quad (5)$$

em que R é a reflectância, a razão entre a radiação refletida e a incidente.

Quando a radiação incide perpendicularmente no vidro, R dependerá dos índices de refração dos meios envolvidos. Se um dos meios for a amostra e o outro o ar, R será dada pela equação 6:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (6)$$

em que n é o índice de refração do material [3].

2.3.1. Coordenadas de cor

Existem muitos sistemas de quantificação de cores, assentes em parâmetros distintos. Neste trabalho será explorado o sistema CIE-Lab. Este sistema, adaptado do sistema Husher-Lab, é também uma derivação do sistema CIE-XYZ, um dos primeiros a aparecer, em 1931, criado pela *Commission Internationale de l'Eclairage* (Comissão Internacional de Iluminação - CIE) [15], [16].

O sistema CIE-Lab é uma representação mais adaptada ao olho humano, assentando na teoria da oposição de cor que diz que uma cor não pode ser simultaneamente vermelha e verde, nem amarela e azul. Existem 3 variáveis que influenciam este sistema [15], [17]:

L – Clareza/luminosidade. O seu valor varia entre 0 (preto) e 100 (branco);

a – Vermelho/verde. Quanto mais positivo o seu valor, mais vermelha é a cor e quanto mais negativo mais verde é a cor. Nas proximidades do 0, a cor tende a ser acinzentada;

b – Amarelo/azul. Os critérios são análogos aos da variável **a**, mas, neste caso, para as cores amarela e azul, respetivamente.

A conjugação destas 3 variáveis, também designadas por $L^*a^*b^*$ para não confundir com o sistema Husher, gera um espaço tridimensional, semelhante a uma esfera, conforme indicado na figura 10. Neste trabalho, sempre que se mencionarem coordenadas Lab ou $L^*a^*b^*$, subentenda-se a referência ao sistema CIE-Lab.

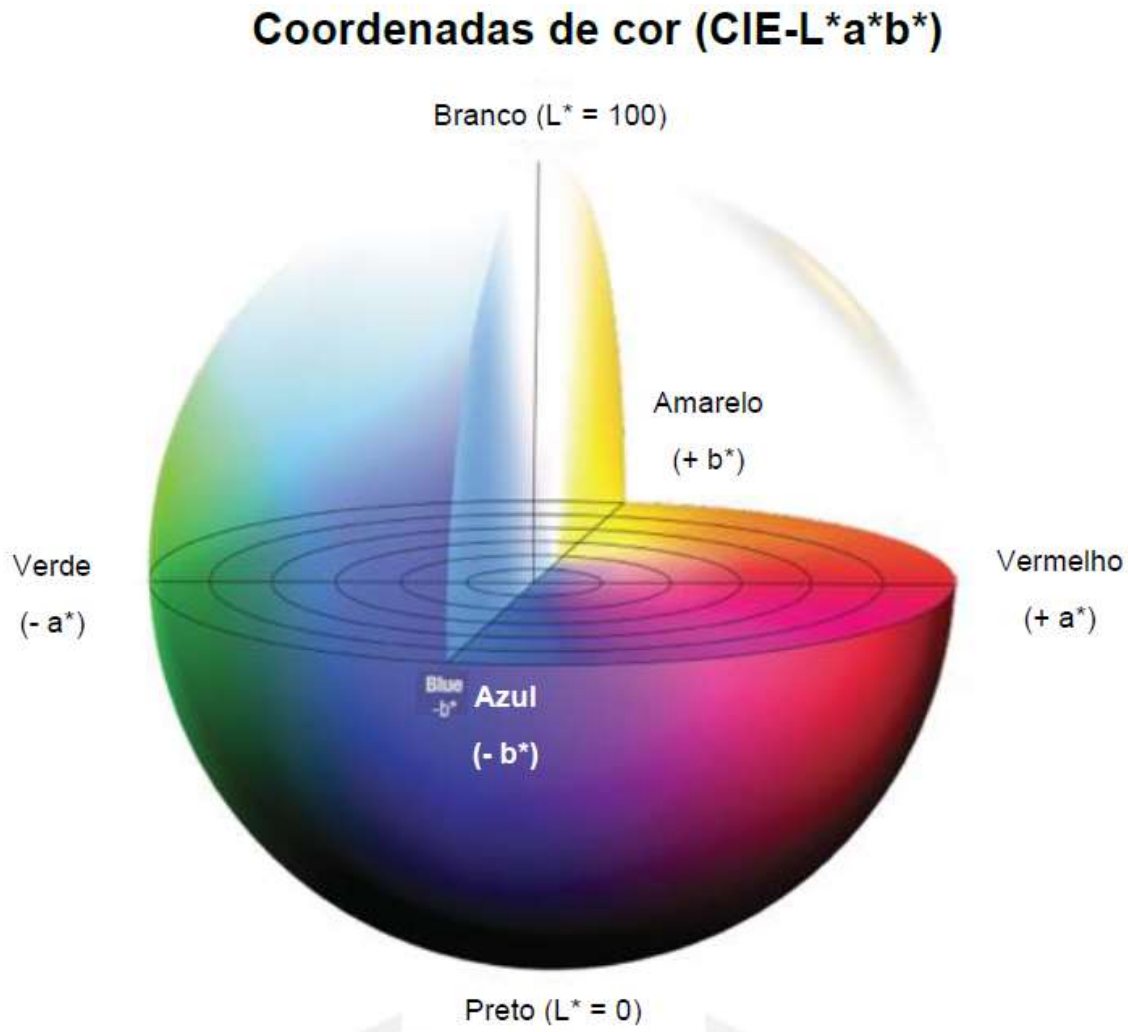


Figura 10 - Sistema de coordenadas CIE-Lab [18]

O sistema de cores CIE-Lab utiliza coordenadas cartesianas, conferindo a representação que se encontra na figura 10. No entanto, mudando para um sistema de coordenadas polares, CIE-LCh⁰, a sua representação mantém-se semelhante, mas a interpretação pode tornar-se mais intuitiva para a perceção humana.

Neste sistema, a coordenada **L** mantém-se como sendo a luminosidade da amostra, mudando apenas as restantes duas variáveis. A coordenada **h⁰** corresponde ao ângulo de tonalidade da cor. A tonalidade pode ser referida como a parte qualitativa da

cor – é vermelho, é azul, violeta, amarelo, etc. O valor de h^o equivale ao arco-tangente do quociente entre b e a – equação 7:

$$h^o = \tan^{-1}(b/a) \quad (7)$$

Já a coordenada C , designada de saturação, ou valor cromático, corresponde ao conceito de quão “viva é a cor”. Quanto menor C , mais acinzentada e menos viva é a tonalidade, e o seu valor é representado por um segmento de reta no plano a - b , sendo dada pela equação 8:

$$C = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (8)$$

A representação gráfica das coordenadas h^o e C encontra-se na figura 11.

Nas análises de cores, muitas vezes o estudo é feito de forma comparativa, apresentando-se os resultados como sendo variações do valor de uma amostra em relação a um padrão, resultando em Δa , Δb , ΔL , ΔC , Δh^o e também na diferença total entre cores, ΔE .

A diferença de tonalidade, Δh^o , não pode ser calculada de forma direta, mas sim utilizando a equação 9 [16]:

$$\Delta h^o = \sqrt{(\Delta E^2 - \Delta L^2 - \Delta C^2)} \quad (9)$$

Desta forma, é possível calcular a diferença global entre duas cores, ΔE , através da equação 10:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta L^2)} = \sqrt{(\Delta C^2 + \Delta h^{o2} + \Delta L^2)} \quad (10)$$

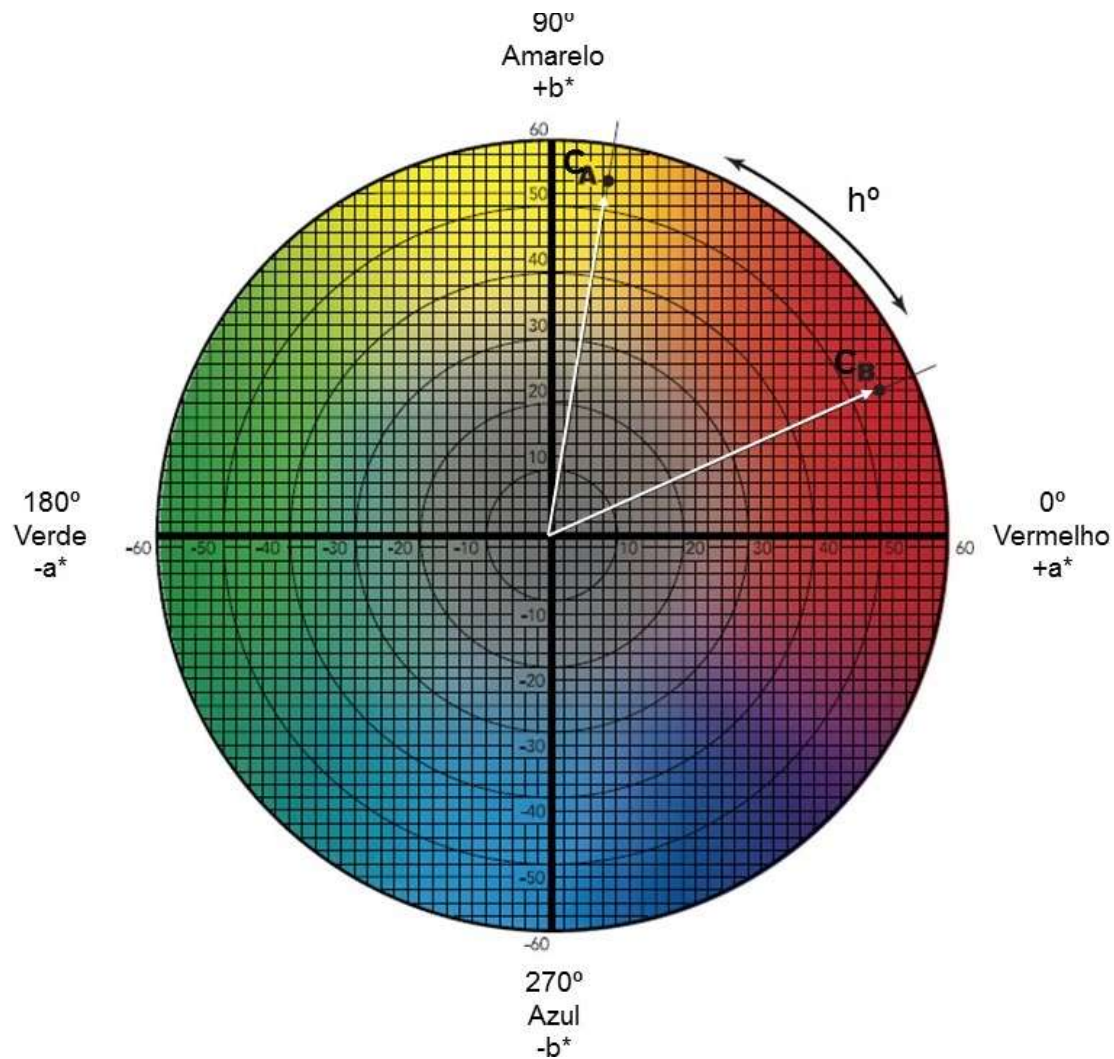


Figura 11 - Representação gráfica das coordenadas C e h° , no plano a^*-b^* [15]

Nem sempre o valor de ΔE é suficiente para resultar em alterações de cores visíveis ao olho humano. Desta forma, existe um sistema de tolerâncias colorimétricas comerciais, baseado na delimitação de elipses, no plano a-b, e elipsoides, na totalidade do espaço CIE-Lab [15]. Este sistema de tolerâncias é mais apertado e exigente, na zona dos laranjas e vermelhos, pelo que se torna compreensível e imperativa a necessidade de reduzir a dispersão do vermelho – uma variação das coordenadas nesta zona, por muito pequena que seja, provoca uma adulteração de cor mais visível, do que na zona dos verdes ou azuis, por exemplo.

Neste trabalho, e como ainda não foi feito um estudo sistemático de cores de vidro, na VAA, não será dada particular importância ao sistema de tolerâncias, até porque o próprio padrão de vermelho não é consensual. O principal foro do trabalho será, então, a estabilização da cor.

Capítulo 3

Procedimento experimental

3. Procedimento experimental

3.1. Metodologia – Identificação e análise do problema de coloração

Este trabalho começou pela identificação do problema de coloração do vidro vermelho. Inicialmente recolheram-se amostras de vidro vermelho, com tonalidades diferentes, que foram analisadas por espectrofotometria de radiação UV-visível-IV e comparadas com a cor do vermelho padrão de fábrica, cuja cor também foi quantificada pela mesma técnica.

Procedeu-se, também, ao estudo do comportamento térmico do vidro de fábrica. Para isso, submeteu-se uma amostra de vidro de cor dita “normal” a uma análise térmica diferencial e termogravimétrica. Por dilatometria, foram analisadas 3 amostras de vidro - 1 de cor “clara”, 1 “normal” e 1 “escura”. Também se submeteu uma amostra de vidro de cor “normal” a fluorescência de raios-X e a microscopia eletrônica de transmissão auxiliada por espectroscopia de energia dispersa para se proceder à sua análise química.

Sabendo que o pigmento vermelho era o sulfosseleneto de cádmio, mas desconhecendo a sua composição química exata, este foi sujeito a espectrometria por plasma com acoplamento indutivo.

Informações sobre a preparação de amostras e condições de análise podem ser encontradas mais à frente.

Depois do estudo inicial do vidro fabril, procedeu-se à aproximação laboratorial da produção fabril, tendo sido preparadas várias fusões de vidro. Às fusões foram elencadas diversas variáveis consideradas relevantes para a cor final, como sejam a temperatura e tempo de fusão, o tempo de recozimento, a composição em ZnO e a taxa de arrefecimento. Excetuando as amostras resultantes do estudo do último parâmetro, todas as cores resultantes foram quantificadas por espectrofotometria de radiação UV-visível-IV.

3.2. Aproximação laboratorial

3.2.1. Efeito de temperatura e tempo de fusão, tempo de recozimento e percentagem de ZnO

Antes de se fundir as matérias-primas, foi necessário produzir cadinhos de silimanite. Foi seguido um procedimento comumente utilizado no DEMaC e apresentado no Anexo A.

Foram testadas as composições de vidro presentes na tabela 4, a partir de cargas especificadas na tabela 5. A carga com a designação “original” (**CO**) corresponde à utilizada inicialmente na fábrica e foi submetida a diferentes condições de tempos e temperaturas. As restantes cargas, **Zni**, são adaptações da original, com excesso de ZnO. A letra “i” indica a % molar de ZnO no vidro.

As matérias-primas que dão origem ao vidro com as composições da tabela 4 foram pesadas (cargas de 40g) nas devidas proporções (tabela 5) e misturadas durante 1h, na *turbula* (WAB T2C). Posteriormente, as misturas foram transferidas para o respetivo cadinho, pré-aquecido em cima do forno já quente, e colocadas no forno elétrico (*Termolab* com controlador *Shimaden FP21*), sendo submetidas ao ciclo térmico esquematicamente representado na figura 12. A introdução no forno foi feita à temperatura a que se realizou a fusão (T1) e, no final do tempo de fusão pretendido (t1), o fundido foi vazado para um molde de aço e colocado a recozer, numa mufla (*Termolab* com controlador *Eurotherm 2116*) a 550°C. Ao fim desse tempo (t2) o forno foi desligado e o vidro deixado a arrefecer dentro do mesmo e retirado quando se aproximasse da temperatura ambiente (TA, t3). Os detalhes dos ciclos térmicos utilizados para as várias cargas são apresentados na tabela 6. Na identificação das amostras as letras **CO** significam “Composição Original”. Os seguintes caracteres indicam qual a variável a testar: a letra **T** designa a temperatura de fusão e os números 15, 14 e 13 indicam, respetivamente 1500, 1400 e 1300 °C. A situação **CO.T13** é considerada a condição de referência laboratorial, sendo o tempo de fusão de 5 horas e o tempo de patamar de recozimento de 30 min. A letra **t** representa tempo de fusão, cuja condição alternativa foi de 2,5 horas. A letra **r** refere-se ao tempo de patamar de recozimento e as duas alterações processuais foram o seu aumento para 4 e 10 horas. Como acima referido,

quando aparece **Zni**, significa que foi alterada a composição em ZnO, sendo que as restantes condições se mantêm semelhantes às de **CO.T13**.

Tabela 4 - Composições de vidros produzidos

Composição (%mol)	SiO ₂	Óxidos alcalinos	ZnO	Cd _(x+y) S _x Se _y	Outros
CO	74,07%	16,96%	5,42%	0,52%	3,02%
Zn7	72,83%	16,68%	7,00%	0,52%	2,97%
Zn8	72,05%	16,50%	8,00%	0,51%	2,94%
Zn10	70,48%	16,14%	10,00%	0,50%	2,88%
Zn12	68,91%	15,78%	12,00%	0,49%	2,81%

Tabela 6 - Cargas utilizadas nas fusões

Composição da carga (% peso)	Areia	Carbonatos alcalinos	Óx. Zinco	Sulfosseleneto de cádmio	Outros
CO	60,63%	25,50%	6,02%	1,05%	6,80%
Zn7	59,49%	25,02%	7,76%	1,03%	6,70%
Zn8	58,77%	24,72%	8,86%	1,02%	6,64%
Zn10	57,34%	24,11%	11,05%	0,99%	6,51%
Zn12	55,91%	23,51%	13,22%	0,97%	6,39%

Tabela 5 - Condições das diversas fusões

Amostra	Composição	T fusão [°C]	t fusão [h]	t patamar recozimento [h]
Referência				
CO.T13	Original	1300	5,0	0,5
Variação de temperatura de fusão				
CO.T15	Original	1500	5,0	0,5
CO.T14	Original	1400	5,0	0,5
Variação do tempo de fusão				
CO.t2,5	Original	1300	2,5	0,5
Variação do tempo de recozimento				
CO.r4	Original	1300	5,0	4,0
CO.r10	Original	1300	5,0	10,0
Variação da composição (%ZnO)				
Zn7	7% ZnO	1300	5,00	0,5
Zn8	8% ZnO	1300	5,00	0,5
Zn10	10% ZnO	1300	5,00	0,5
Zn12	12% ZnO	1300	5,00	0,5

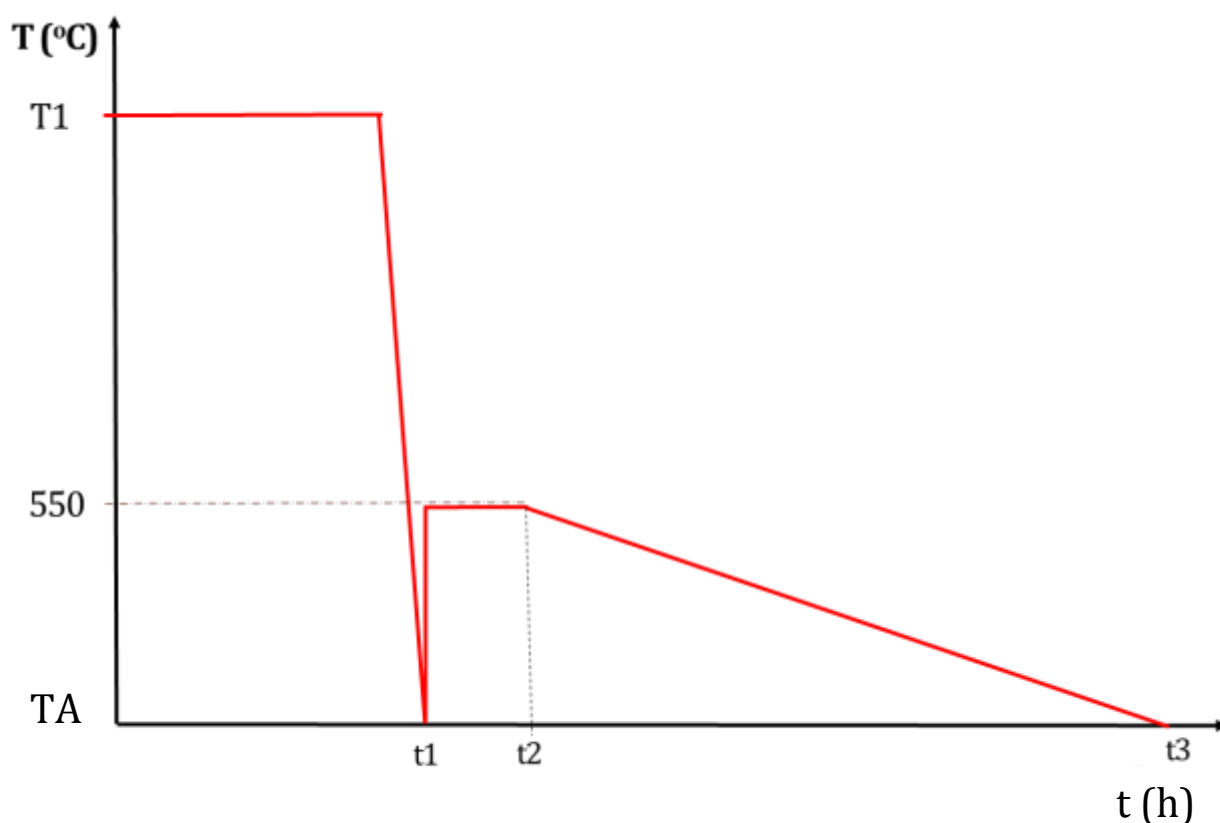


Figura 12 - Esquema do ciclo térmico utilizado nas fusões laboratoriais efetuadas

As amostras resultantes das fusões foram todas analisadas por espectrofotometria de radiação UV-visível-IV. Foi também feita dilatometria a uma amostra de cada composição.

3.2.2. Efeito da taxa de arrefecimento

Partindo da composição Zn10, foram feitas 2 fusões com as condições T1 e t1 mas sujeitando os fundidos a diferentes taxas de arrefecimento. Um dos fundidos foi submetido a um arrefecimento rápido, vazando bruscamente o fundido para um balde água, de que resultou uma frita de granulometria irregular e o outro foi deixado a arrefecer dentro do próprio cadinho.

As cores das amostras resultantes foram comparadas com as amostras Zn10 anteriores.

3.3. Aproximação industrial – alterações ao processo

Com base nas indicações recolhidas do trabalho em laboratório, foi alterada, na fábrica, a carga de vidro vermelho, aumentando a quantidade de ZnO, passando de 6,02% em peso, na carga, para 11,04%. Foi também sugerida a implementação de um conjunto de boas práticas, como a limpeza e conservação regular do pote, da chaminé e poche (abertura na parte inferior do forno, utilizada para a limpeza interna do mesmo), organização da zona de conformação e manutenção da relação gás natural:O₂ = 1:1,8.

As amostras do vidro resultante foram analisadas por espectrofotometria de radiação UV-vísivel-IV.

3.4. Técnicas utilizadas

Nesta secção é feita uma apresentação sucinta das principais técnicas utilizadas no trabalho, com vista à quantificação da cor, análise química do vidro e pigmento, comportamento térmico do vidro e deteção de nanopartículas do pigmento na matriz vítrea.

3.4.1. Análise dilatométrica

A análise dilatométrica (AD) consiste num ensaio que avalia o comportamento dilatométrico de um material (a sua expansão ou contração) com a variação de temperatura.

Para esta análise, foram desbastados numa mó diamantada, pedaços de vidro, tanto das peças fabris como das amostras resultantes do trabalho experimental no laboratório, dos quais resultaram paralelepípedos com as dimensões aproximadas 10x3x3 mm³. Os ensaios decorreram num dilatómetro *Bähr GmbH 2000 Dil 801L*.

3.4.2. Análise térmica diferencial e termogravimétrica

Numa ATD mede-se a variação de temperatura entre uma amostra desconhecida e uma amostra padrão, à medida que se aumenta a temperatura de um ambiente controlado – geralmente um forno. O padrão deve ser totalmente inerte no intervalo de temperaturas usado. Inicialmente, e enquanto não se dá nenhuma reação, as temperaturas da amostra e do padrão coincidem uma com a outra, mantendo a curva junto à linha de base. Quando aparece um pico positivo, indicando que a temperatura da amostra se superiorizou à do padrão, então está a dar-se uma reação exotérmica (libertação de energia) e com um pensamento análogo, mas inverso, ocorre uma reação endotérmica (absorção de energia). Esta análise é de extrema importância uma vez que permite a identificação da sua temperatura de recozimento.

Na termogravimetria, a amostra é colocada em cima de uma balança, localizada dentro de um pequeno forno, e são registadas as perdas e ganhos de massa com o aumento de temperatura. Esta análise é comumente feita a par da ATD uma vez que as reações identificadas numa e noutra devem coincidir.

Para a condução desta análise, foi entregue uma amostra de vidro industrial, com a tonalidade vermelha pretendida, em pó, no Instituto Politécnico de Viana do Castelo.

3.4.3. Espectrofotometria UV-visível-IV

A espectrofotometria é uma técnica experimental que permite determinar o comportamento de determinado material, quando sujeito à incidência de radiação eletromagnética. Uma fonte de radiação emite em direção a um filtro, que deixará passar apenas um comprimento de onda. Esta radiação monocromática vai incidir sobre a amostra, podendo ser refletida, absorvida e transmitida, tal como foi referido anteriormente, no ponto 2.3. A parte da radiação que é transmitida é identificada por um sensor e transformada até gerar o *output*, que é a informação desejada – figura 13.

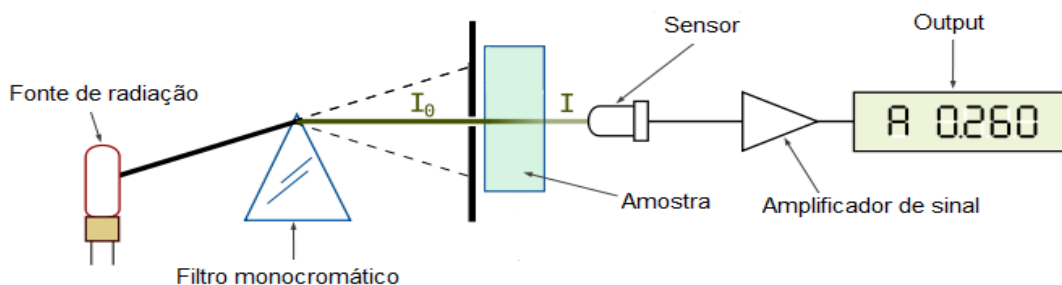


Figura 13 - Princípio de funcionamento de um espectrofotômetro

Este processo é repetido para os sucessivos comprimentos de onda, fornecendo assim os espectros de transmitância e absorvância. Esta técnica também pode devolver espectros de reflectância, conforme modificação das condições experimentais.

Sendo muito utilizada na gama de radiação visível (e IR e UV próximos), esta técnica, se auxiliada pelo devido *software*, pode também facultar informações quantitativas sobre a cor da amostra, nomeadamente em coordenadas CIE-Lab.

O espectrofotômetro utilizado neste trabalho, para analisar as diversas amostras de vidro, encontra-se nas instalações da fábrica (*Shimadzu UV 3600* com esfera integradora e *software UVProbe 4.2. e Color Analysis*) e o seu protocolo de utilização foi elaborado pelo autor desta tese (Anexo B).

Todas as amostras a ensaiar foram cortadas e polidas (com lixas e óxido de cério, CeO_2) por colaboradores da VAA, na unidade fabril Atlantis. Foi também feita uma amostra padrão, a partir de um cálice, cuja tonalidade de vermelho se estabeleceu ser a pretendida.

3.4.4. Fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica que avalia a dispersão de eletrões secundários resultante da interação de radiação gama ou raios-X de elevada energia com determinado material. A energia destes eletrões secundários é dependente dos elementos presentes na amostra bombardeada, pelo que esta técnica é muitas vezes utilizada como análise química quantitativa.

Para a realização desta técnica laboratorial, no Departamento de Geologia (DGeo), da Universidade de Aveiro, foram moídos 50 g de vidro.

3.4.5. Espectrofotometria por plasma com acoplamento indutivo

A espectrometria por plasma com acoplamento indutivo é uma técnica de análise química quantitativa. Inicialmente é gerado um campo eletromagnético na gama de radiação de ondas rádio de elevada energia. Depois, é injetado um gás, geralmente o árgon, na câmara onde está a ser gerado o campo eletromagnético. Desta forma, o gás é ionizado, criando o plasma. De seguida, submete-se a amostra, no estado aquoso, ao contato com o plasma, sendo imediatamente ionizada, pela interação com os iões e eletrões presentes no ambiente. A energia libertada aquando da libertação e combinação dos iões e eletrões da amostra, com o plasma, é característica dos elementos existentes, permitindo a sua deteção pelo aparelho.

Para a condução desta análise laboratorial foi entregue uma amostra, em pó, no Laboratório Central de Análises, da Universidade de Aveiro (LCA-UA), onde foi sujeita a digestão química e analisada num espectrofotómetro (*Horiba Jobin Yvon - Activa M*).

3.4.6. Microscopia eletrónica de transmissão

A microscopia eletrónica de transmissão (TEM) é uma técnica que permite ampliar a imagem de um objeto até resoluções perto dos 0,1 nm. De forma muito resumida, a amostra deixa-se atravessar por um feixe de eletrões, tendo de ser, por isso, muito fina. Os eletrões transmitidos através da amostra são, posteriormente, identificados, resultando numa imagem que, no limite, pode ajudar a identificar posições atómicas. Acrescentando ao microscópio um espectroscópio de energia dispersa de raios-X (EDS), então também é possível a análise química da amostra, por quantificação dos raios-X emitidos pela mesma, à semelhança da FRX.

Para a condução desta técnica, foi moído vidro de fábrica e laboratorial, com a mesma composição, sendo ambos dispersos em água destilada. Depois fez-se mergulhar uma rede porta-amostras de cobre, em cada uma das dispersões, e deixou-se secar. As amostras foram analisadas no microscópio (*Jeol Jem-2200FS*) e EDS (*Oxford INCA Energy TEM 250*).

Capítulo 4

Resultados e discussão

4. Resultados e discussão

4.1. Identificação do problema de coloração

Os resultados da análise por espectrofotometria de radiação UV-visível-IV às várias amostras de vidro vermelho, trazidas da fábrica, apresentados nas figuras 14 e 15 permitem identificar diferenças significativas entre o vermelho padrão e as várias peças produzidas. O vermelho padrão foi estabelecido com base em critérios comerciais e foi também quantificado pelo mesmo método.

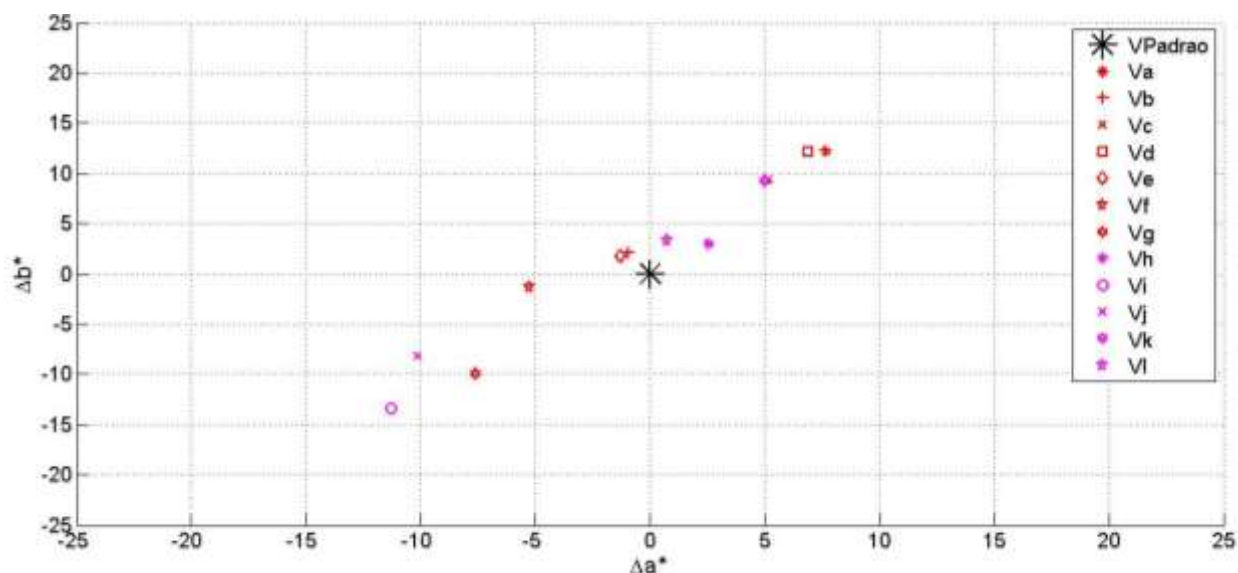


Figura 14 – Representação da diferença das coordenadas a^* e b^* entre o vermelho do padrão e das diversas peças

Tomando como exemplo, na figura 14, os extremos positivo **Va** e negativo **Vi** (Δa^* , Δb^*), é notória a diferença de valores e a grande disparidade de cores obtidas nas várias peças.

Utilizando as coordenadas a^* , b^* , L^* para o padrão e para as amostras **Va** e **Vi**, tem-se:

$$\text{VPadrão}(a^*; b^*; L^*) = (47,44; 24,71; 14,35);$$

$$\text{Va} = (55,10; 36,91; 21,41)$$

$$\text{Vi} = (36,17; 11,25; 6,53)$$

Começando por calcular o ângulo de tonalidade (h^0), e aplicando a equação 7, vem que,

$$h^0(\text{VPadiao}) = \tan^{-1}(24,72/47,44) = \underline{27,51^\circ}$$

$$h^0(\text{Va}) = \underline{33,82^\circ}$$

$$h^0(\text{Vi}) = \underline{17,28^\circ}$$

Aplicando agora a equação 9, resulta que,

$$\Delta h^0_{(\text{Va-VPadiao})} = \underline{6,55}$$

$$\Delta h^0_{(\text{Vi-VPadiao})} = \underline{8,03}$$

Os resultados indicam que há diferenças entre a tonalidade (h^0) do padrão e a das peças conformadas, diferenças essas que, por via da equação utilizada, são expressas no seu valor absoluto, mas que demonstram a variação de tonalidade quer para o extremo mais claro - **Va** (6,55) - quer para o mais escuro – **Vi** (8,03), como calculado acima. No entanto, este valor não é suficiente para caracterizar completamente a diferença de cor, que vai depender de **C** (saturação) e **L*** (luminosidade).

Aplicando a equação 8, vem que,

$$C(\text{VPadiao}) = \sqrt{(47,44^2 + 24,71^2)} = \underline{53,49}$$

$$C(\text{Va}) = \underline{66,32}$$

$$C(\text{Vi}) = \underline{37,88}$$

Resultando,

$$\Delta C_{(\text{Va-VPadiao})} = \underline{12,83}$$

$$\Delta C_{(\text{Vi-VPadiao})} = \underline{-15,61}$$

Desta forma, confirma-se a existência de uma variação significativa dos valores da saturação (**C**), podendo essa diferença chegar, em valores absolutos, aos 15,61 pontos, entre o padrão considerado e a amostra **Vi**. A variação negativa, significa que **Vi** tem uma cor muito menos saturada, menos intensa, aproximando-se grandemente da zona acinzentada central – figuras 10 e 11, capítulo 2.

Quando se entra com a coordenada **L***, tomando em consideração todo o espaço CIE-Lab – figura 15 – continuam óbvias as diferenças entre os vários vermelhos.

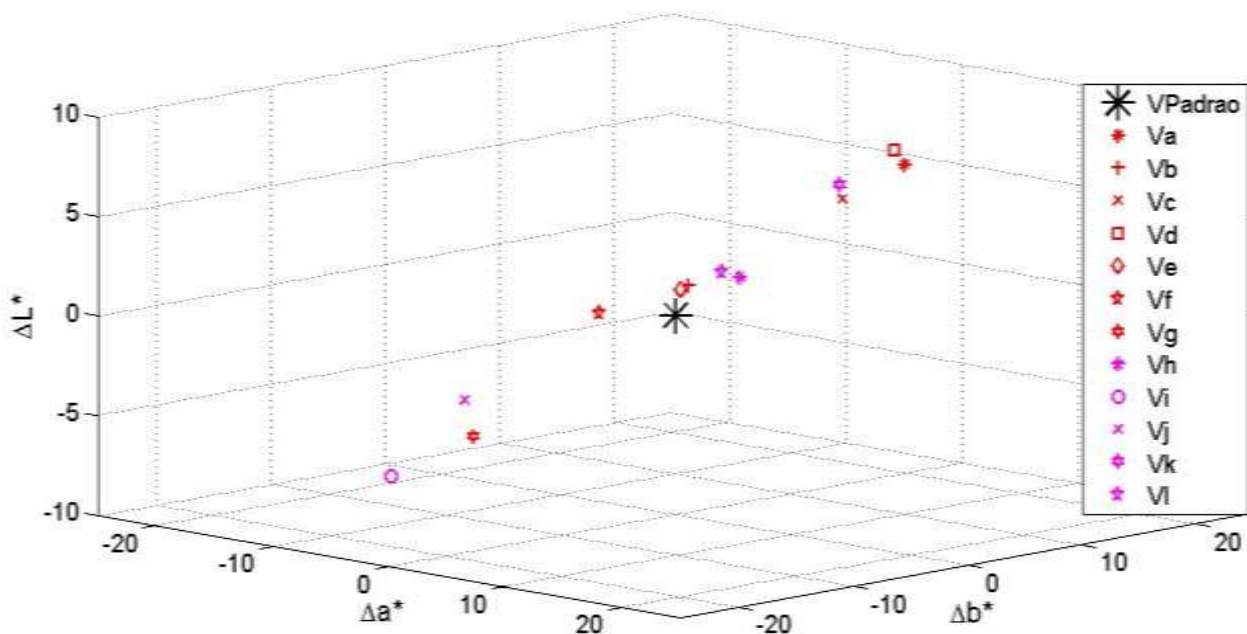


Figura 15 – Representação da variação de a^* , b^* e L^* de peças aleatórias de vidro vermelho

Aplicando equação 10, para calcular a diferença global entre os vários vermelhos, tem-se:

$$\Delta E_{(Va-VPadrao)} = \sqrt{[(55,10-47,44)^2 + (36,91-24,71)^2 + (21,41-14,35)^2]} = \underline{16,04}$$

$$\Delta E_{(Vi-VPadrao)} = \underline{19,22}$$

Os valores de ΔE confirmam as elevadas diferenças de cores entre as peças conformadas e o padrão utilizado, diferenças essas que são facilmente identificadas a “olho nu”. Não só a diferença para o padrão, mas sobretudo a dispersão evidenciada pelo

gráfico das figuras 14 e 15, mostram uma variedade de cores muito elevada, quer para mais escuro, quer para mais claro, tornando-se incomportável do ponto de vista industrial e comercial.

Esta constatação foi o ponto de partida para a procura de soluções capazes de reduzir a dispersão na cor vermelha das peças, identificando as variáveis relevantes e estudando a forma de controlar o seu efeito num processo fabril.

4.2. Caracterização do vidro e do pigmento

4.2.1. Composição química (FRX, EDS, ICP)

Os resultados da análise química quantitativa FRX, feita a uma amostra vidro de fábrica, estão apresentados na tabela 7.

Tabela 7 - Composição do vidro fabril, de acordo com FRX.

Componente	% peso	% molar
SiO ₂	74,70%	77,10%
Óxidos alcalinos	18,10%	15,16%
Zn	5,56%	5,30%
Cd	0,27%	0,15%
Se	0,11%	0,09%
SO ₃	0,15%	0,12%
Outros	1,10%	2,08%

Como se pode verificar, os resultados de FRX não coincidem totalmente com os valores calculados teoricamente, para a composição original, **CO** – tabela 4, existindo pequenas variações. Por exemplo, a percentagem molar conjunta do Cd, Se e S (neste caso na forma de SO₃) – $0,15 \text{ (Cd)} + 0,09 \text{ (Se)} + 0,12 \text{ (SO}_3\text{)} = 0,36\%$ – não se aproxima dos 0,52 % teóricos (CdS_xSe_(1-x)).

O processo industrial de fabrico do vidro talvez possa explicar algumas destas diferenças. A manutenção do estado fundido no pote, 24 horas sobre 24 horas, com as matérias-primas a serem introduzidas juntamente com casco, pode originar a degradação térmica do pigmento e outros componentes, que se volatilizam com o tempo, resultando numa menor percentagem de pigmento detetado, por exemplo.

De facto, quando se comparam os resultados de EDS entre o vidro de fábrica e o vidro fundido laboratorialmente, ambos com a mesma composição, verificam-se algumas diferenças interessantes, nomeadamente em relação ao pigmento – figuras 16 e 17.

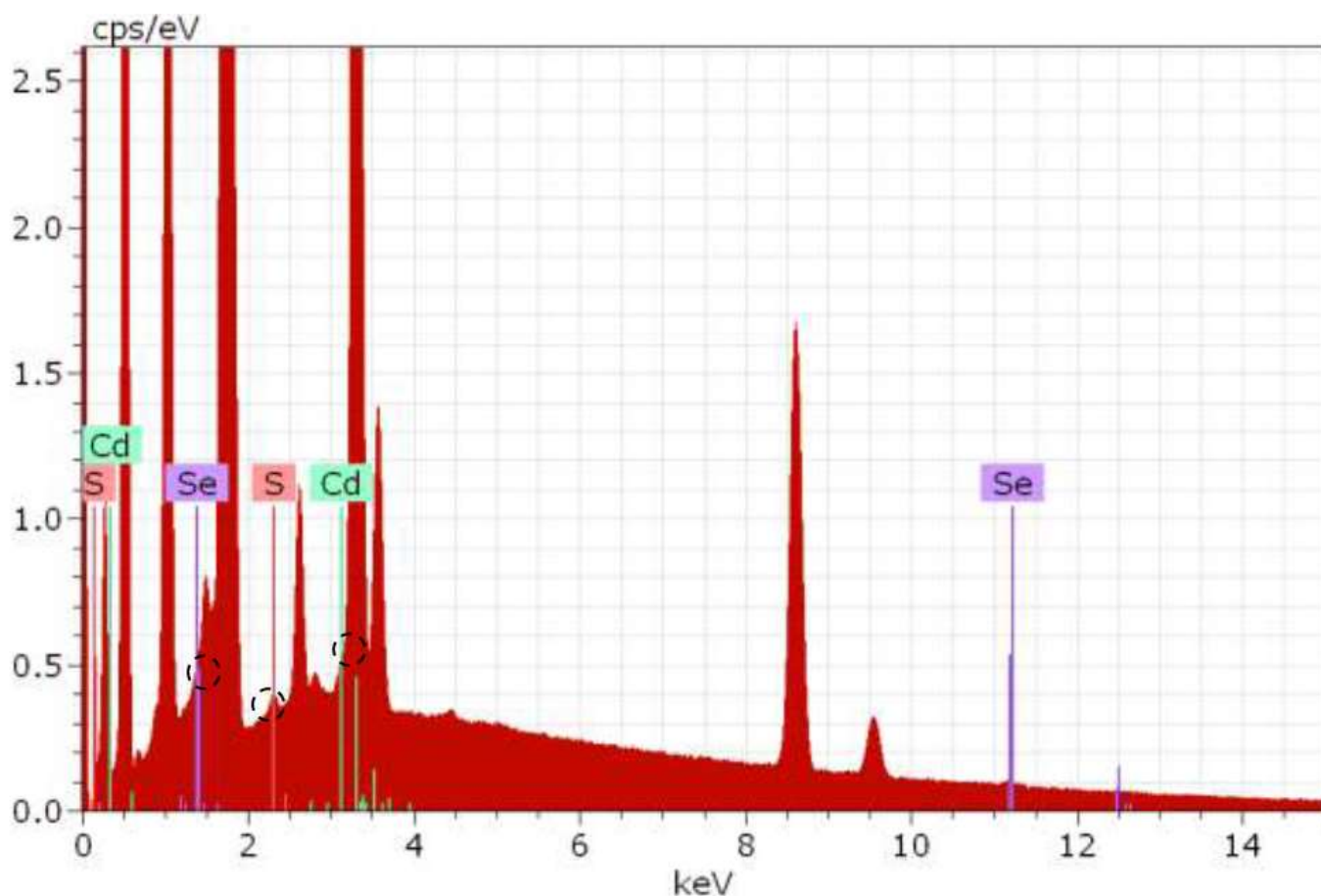


Figura 16 - Espectro de EDS, para vidro de fábrica, com os elementos do pigmento (Cd, S e Se) destacados

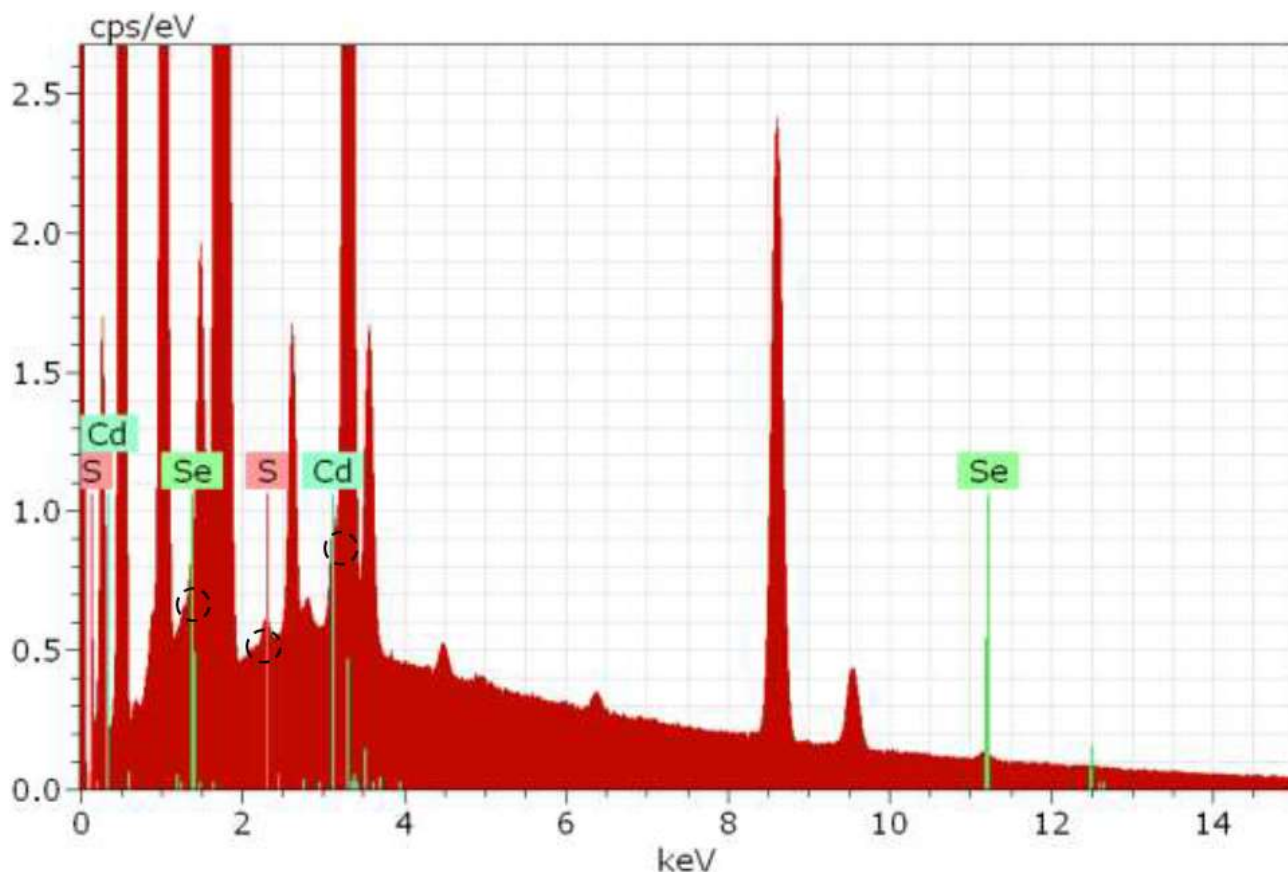
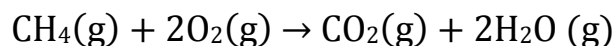


Figura 17 - Espectro de EDS, para vidro laboratorial (CO.T13), com os elementos do pigmento (Cd, S e Se) destacados

As figuras 16 e 17, mostram que existe uma evidente acentuação dos picos de intensidade respetivos do S, Se e Cd no caso do vidro feito em ambiente laboratorial. De facto, utilizando o 1º pico detetado do Se e o 2º pico detetado do Cd e S, o cálculo das razões entre a quantificação dos picos (cps/eV) das condições laboratoriais e industriais ($S_{lab}/S_{ind} = 0,6/0,4 = 1,5$; $Cd_{lab}/Cd_{ind} = 0,9/0,5 = 1,8$; $Se_{lab}/Se_{ind} = 0,8/0,45 = 1,78$) mostra que a presença dos elementos do pigmento é mais notória nas condições laboratoriais. Antes de se retirarem ilações, é necessário referir que a comparação dos picos pode ser afetada por “picos vizinhos”, resultantes da deteção de outros elementos. Posto isto, a constatação da existência de acentuação de picos, no caso de laboratório, leva a crer que a diferença de condições de fusão entre os dois casos afeta diretamente a composição final do vidro. Um desses fatores pode ser o tempo de fusão – como foi discutido anteriormente, o fundido fabril, além de ser produzido em muito maior quantidade, está sujeito a condições de elevada temperatura durante muito mais tempo, o que pode levar à volatilização mais acentuada do pigmento, e outros componentes, que não se verifica no vidro produzido em laboratório (cargas de 40 g fundidas durante 5 horas).

Outro dos fatores que pode gerar estas diferenças entre os dois tipos de vidro é a atmosfera do forno. Na fábrica é utilizado como combustível o chamado “oxigás” – mistura de gás natural (essencialmente metano) com oxigênio – cuja reação de combustão pode ser descrita pela equação seguinte:



Tratando-se de vidro vermelho, corado pela ação do sulfosseleneto de cádmio, a literatura recomenda que sejam utilizadas condições redutoras, como referido anteriormente [3]. Assim, a razão $\text{CH}_4:\text{O}_2$ deve inferior a 2, pelo que é mais um ponto a acertar em termos de processo produtivo – o normal é esta relação ser 2, ou ligeiramente superior, para potenciar a combustão, aumentando a eficiência do processo de aquecimento. Além disso, o gás natural utilizado no “oxigás” não se limita a metano puro, podendo existir alguns componentes residuais que afetem o fundido, para além da libertação de impurezas do próprio pote. Este tipo de preocupação não é tão significativa com o vidro laboratorial, devido à natureza elétrica da energia fornecida para fundir as matérias-primas.

A necessidade de compreender melhor a natureza e composição do cromóforo, responsável pela cor vermelha no vidro, levou à realização de uma análise química mais detalhada apenas ao pigmento, CdSSe , uma vez que as fichas técnicas do mesmo não davam indicações suficientes. O pigmento foi assim sujeito a análise por ICP. Esta técnica tem a desvantagem de não detetar enxofre, mas através da relação entre o cádmio e o selénio é possível retirar a composição do $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$.

A análise indicou que o pigmento contém 83,2% de cádmio e 16,4% de selénio (%m/m) – o enxofre não é detetado por limitação da análise.

Entrando em consideração com os valores das massas moleculares $M(\text{Cd}) = 112,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $M(\text{Se}) = 78,96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, atendendo à fórmula $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ e sendo N a quantidade de substância (mol), calcula-se o valor de x .

$$\frac{N(\text{Cd})}{N(\text{Se})} = \frac{1}{(1-x)} \rightarrow \frac{m(\text{Cd})}{m(\text{Se})} = \frac{M(\text{Cd})}{(1-x)\cdot M(\text{Se})} \rightarrow \frac{83,2}{16,4} = \frac{112,41}{(1-x)\cdot 78,96} \rightarrow x \approx \mathbf{0,723} \quad (11)$$

Assim, pode afirmar-se que o pigmento que está a ser utilizado é do tipo $\text{CdS}_{0,723}\text{Se}_{0,277}$, o que, com base na informação da tabela 3, capítulo 2, corresponde a uma cor vermelha clara.

4.2.1. Microscopia eletrónica de transmissão

Os pigmentos do tipo $\text{CdS}_x\text{Se}_{(1-x)}$ aparecem habitualmente na matriz vítrea na forma de precipitados coloidais, por vezes agregados em estruturas de tamanho submicrométrico [3], [5], [8]–[10].

Na tentativa de encontrar no vidro vermelho as entidades responsáveis pelo aparecimento daquela cor, fez-se uma análise de TEM ao vidro laboratorial, **CO.T13**, na forma de pó, e obteve-se a microestrutura da figura 18.

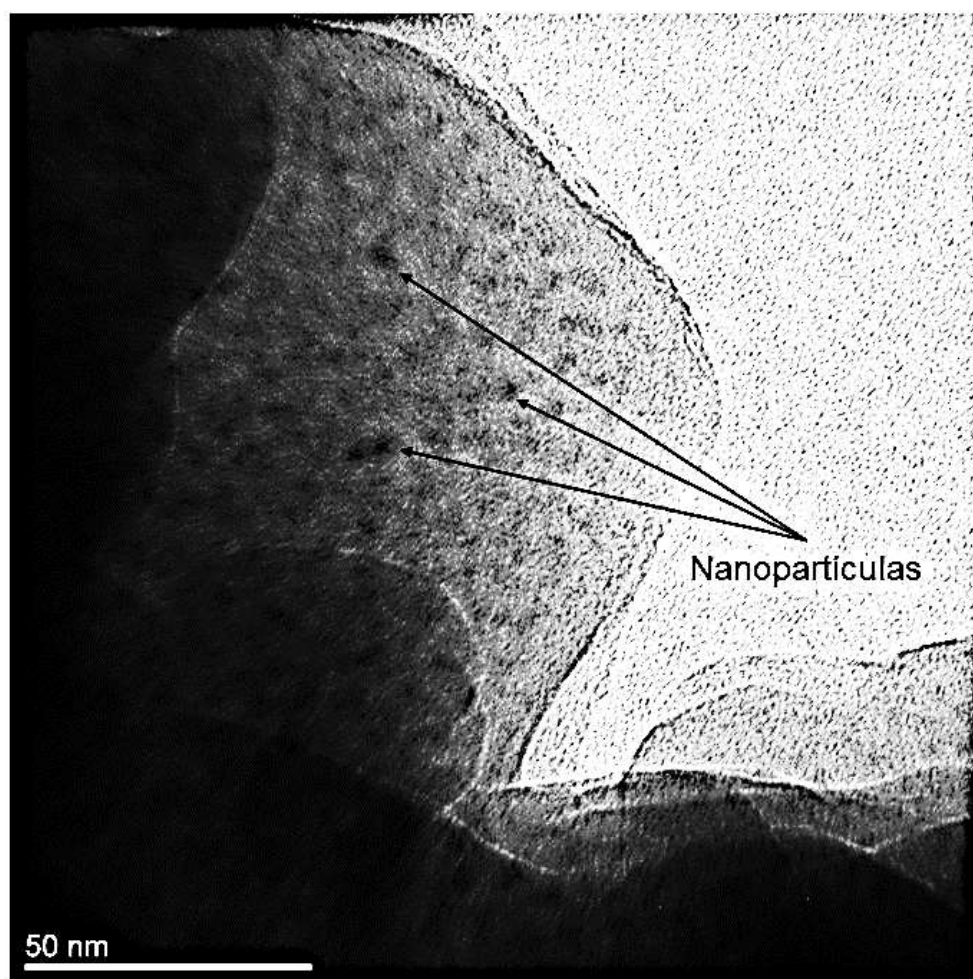


Figura 18 - Nanografia do vidro laboratorial CO.T13

Observa-se, na figura 18, a presença de pequenas manchas escuras, na matriz vítrea, que podem corresponder aos pequenos precipitados coloidais originados pelo pigmento vermelho. A aparência difusa destes pontos, que não têm mais de 5 nm de diâmetro, indica que as pequenas partículas não devem ser cristalinas, mas sim de natureza amorfa, ainda que diferente da do vidro.

4.2.2. Comportamento térmico

A presença de nanoestruturas na matriz vítrea, como as observadas na figura 19, pode provocar alterações no comportamento térmico do vidro. Para avaliar este possível efeito, foram realizadas análises dilatométricas a três amostras de vidro fabril, com diferentes vermelhos, aos quais se chamaram genericamente “vermelho normal”, “muito claro” e “muito escuro”. Os resultados podem ser consultadas na figura 19 e as especificações dos pontos mais importantes na tabela 8.

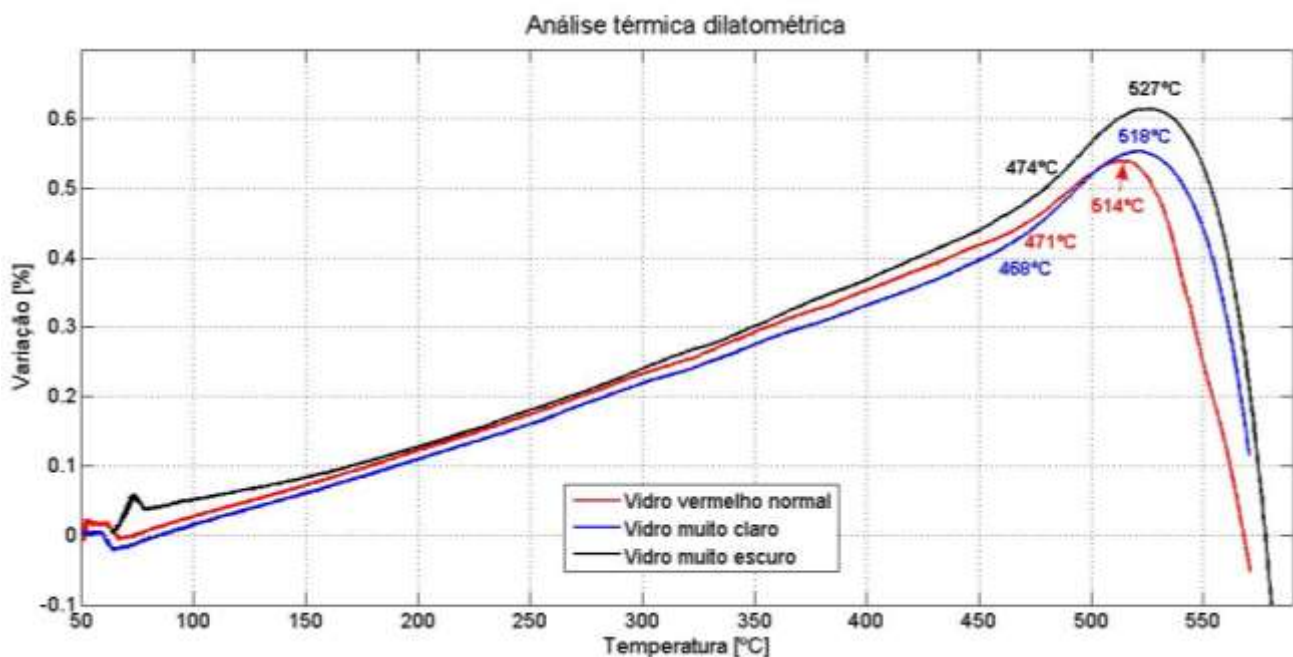


Figura 19 - Dilatometrias feitas a 3 vidros com tonalidades vermelhas diferentes

Tabela 8 - Principais pontos retirados da dilatometria a vidro industrial com diferentes tonalidades de vermelho

Amostra	Temperatura de transição vítrea [°C]	Ponto de amolecimento dilatométrico [°C]
Vermelho normal	471	514
Muito claro	468	518
Muito escuro	474	527

A figura 16 mostra que os vidros têm temperaturas de amolecimento dilatométrico ligeiramente diferentes, sem que pareça que haja influência direta da cor: o vidro vermelho considerado normal amolece aos 514°C, o muito claro a 518°C enquanto o queimado tem uma temperatura de amolecimento de 527°C. A temperatura de transição vítrea, por outro lado, parece alterar-se de forma gradual com a variação de cor – ela aumenta à medida que a cor do vidro vai escurecendo: 468 °C → 471 °C → 474 °C, correspondendo a um aumento de 1,3% da cor mais clara para a mais escura.

Estando na presença de cromóforos na forma coloidal, espera-se que o aumento do tamanho das partículas corantes ou da agregação das mesmas, provoque o escurecimento da cor do vidro. Durante o aquecimento, na análise dilatométrica, a presença destas nanoestruturas pode impedir a mobilidade e rearranjo estrutural no vidro, de forma tanto mais evidente quanto mais escuro o vermelho, o que pode justificar o aumento no valor da Tg encontrado.

No entanto, não é de descurar a hipótese de que esta diferença de temperaturas possa dever-se a fatores externos ao próprio pigmento, como sejam diferentes taxas de arrefecimento, ligeiras alterações da carga real de vidro, entre outras condicionantes relacionados com o processo de fabrico e sua natureza semi-manual e industrial, que acabam por gerar diferentes histórias térmicas para as diferentes peças.

Foi também feita uma ATD/TG a uma amostra de vidro vermelho, normal, de fábrica, cujos resultados podem ser consultados na figura 20.

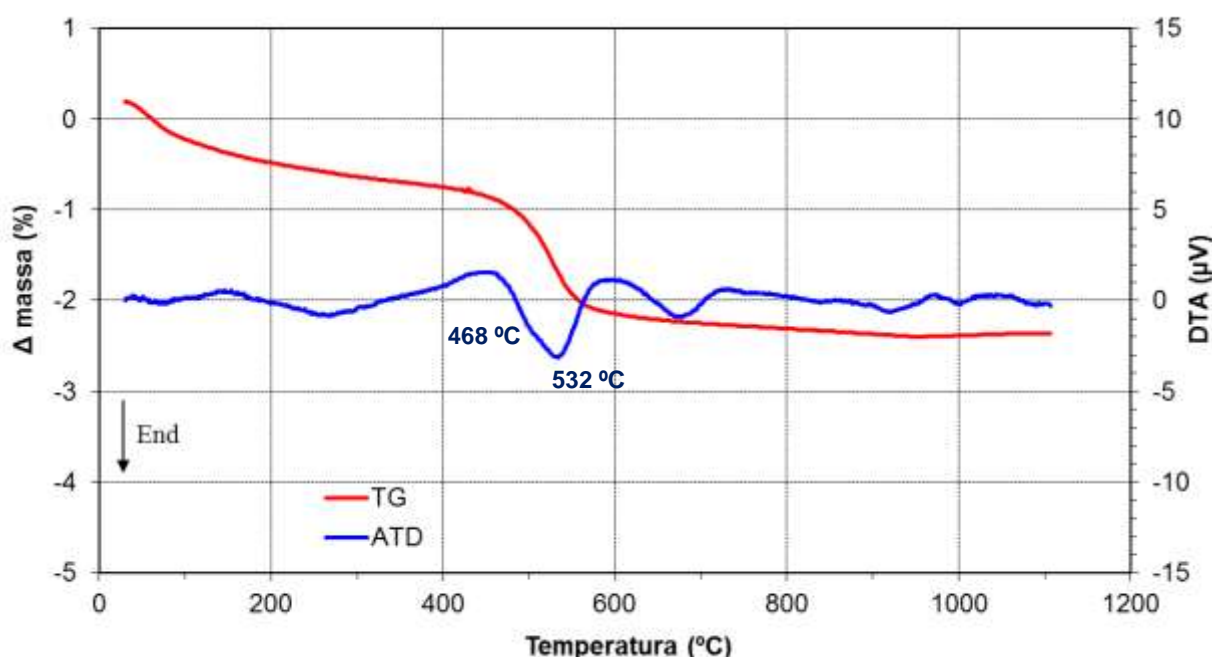


Figura 20 - ATD/TG feita a vidro vermelho industrial

Na figura 20 observa-se uma inflexão endotérmica evidente entre 468 °C e 532 °C (média 500 °C) , coincidente com uma diminuição da % massa, e que deve corresponder à temperatura de transição vítrea, T_g . Este valor é superior ao sugerido pelas análises dilatométricas provavelmente porque as técnicas experimentais e o tipo de amostras utilizadas são diferentes e induzem mobilidades diferentes na estrutura vítrea. Assim, enquanto na ATD/TG as amostras em pó são sujeitas a aquecimento gradual num cadinho, na AD as amostras são monolíticas e são pressionadas pela cânula do equipamento durante o aquecimento, o que pode contribuir para antecipar a temperatura de transição vítrea. Ambos os tipos de informação são extremamente importantes para ajudar a planejar os tratamentos térmicos a que podem submeter-se as peças de vidro vermelho.

4.3. Avaliação dos parâmetros que influenciam a cor do vidro

4.3.1. Efeito da temperatura de fusão

A influência da temperatura de fusão, na cor do vidro, está representada nas figuras 21 e 22.

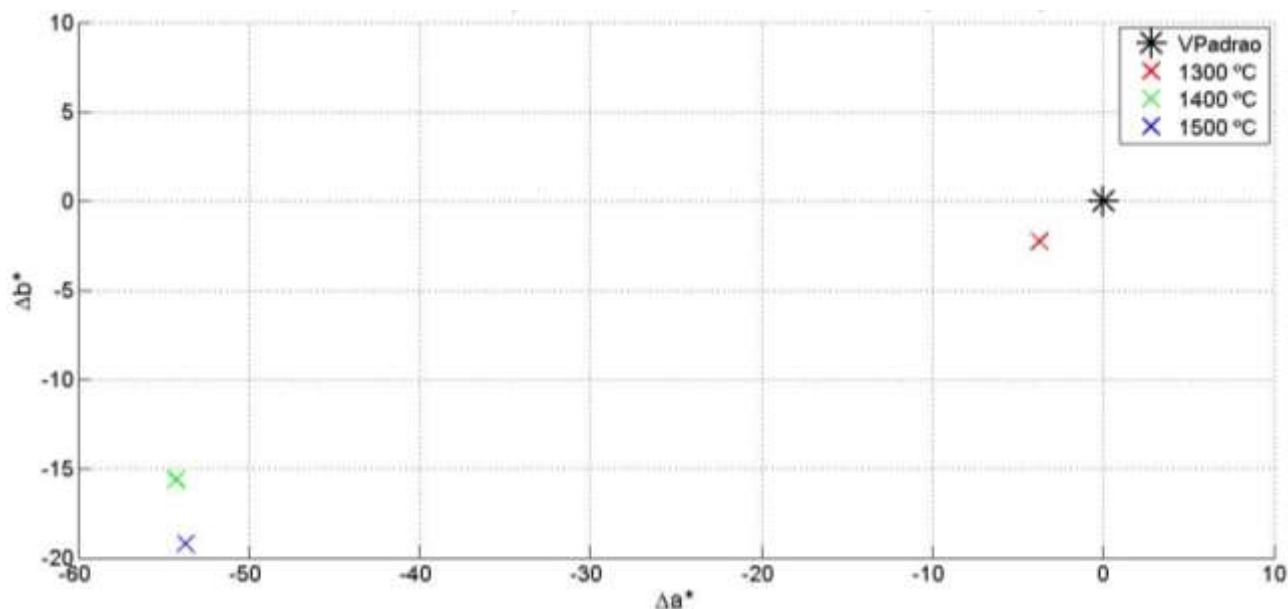


Figura 21 - Influência da temperatura de fusão, nas coordenadas a^* e b^* , e comparação com padrão, para a composição original

Observa-se que as amostras fundidas, em laboratório, às temperaturas de 1400 (CO.T14) e 1500 °C (CO.T15) apresentam cores bastante diferentes das do padrão e das amostras fundidas a 1300 °C (CO.T13). Enquanto estas últimas estão ainda na zona do vermelho, apesar de, em relação ao padrão, terem menor saturação da cor – $\Delta C(\text{CO.T13}) = -4,37$ – e uma tonalidade bastante aproximada – $\Delta h^\circ(\text{CO.T13}) = 0,32$ – a verdade é que as amostras fundidas a 1400 e 1500 °C devolvem resultados muito mais afastados ($\Delta C(\text{CO.T14}) = -42,13$, $\Delta C(\text{CO.T15}) = -45,17$, $\Delta h^\circ(\text{CO.T14}) = 37,61$ e $\Delta h^\circ(\text{CO.T15}) = 34,83$).

De facto, nas peças fundidas a temperaturas mais elevadas constata-se a “olho nu” a presença de uma cor esverdeada (confirmada pela variação negativa da coordenada a^* e afastamento do vermelho em direção à tonalidade verde) e clara (tal como o confirma a coordenada L^* , representada na figura 22).

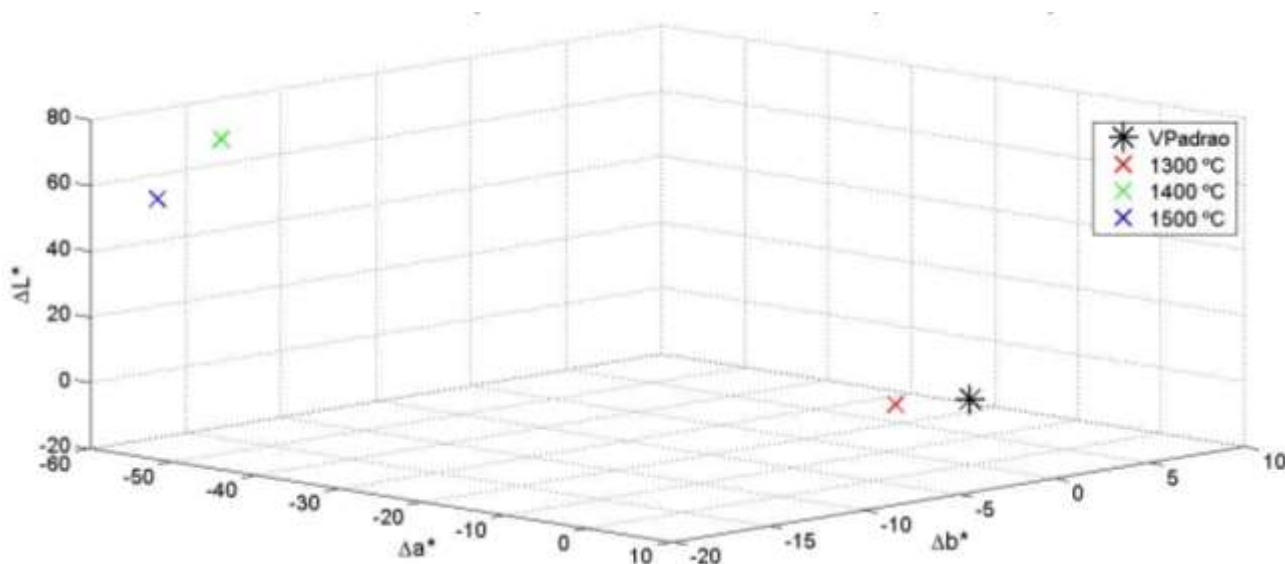


Figura 22 - Influência da temperatura de fusão, nas coordenadas a^* , b^* e L^* , e comparação com padrão, para a composição original

Na figura 22, é evidente que as amostras fundidas a 1400 e 1500 °C não só estão afastadas do padrão em termos de tonalidade, como também em termos de claridade: Enquanto as amostras fundidas a 1300 °C têm valores de claridade ligeiramente inferiores ao padrão ($\Delta L^*(\text{CO.T13}) = -0,89$), resultando numa ligeira diferença total de cor ($\Delta E(\text{CO.T13}) = 4,47$), o mesmo não acontece para as outras duas condições, com valores de luminosidade muito superiores ($\Delta L^*(\text{CO.T14}) = 72,03$ e $\Delta L^*(\text{CO.T15}) = 57,65$)

e diferenças de cor ainda mais significativas ($\Delta E(\text{CO.T14}) = 91,53$ e $\Delta E(\text{CO.T15}) = 81,10$).

Os resultados indicam que o aumento de temperatura de fusão promove a descoloração do vidro. A elevação de temperatura pode provocar o rearranjo do pigmento, na matriz vítrea, de uma forma que não possibilite a dispersão da luz, quando arrefecido o vidro, ou até mesmo a possível volatilização do cromóforo [3].

4.3.2. Efeito do tempo de fusão

A influência do tempo de fusão na cor do vidro encontra-se retratada nas figuras 23 e 24.

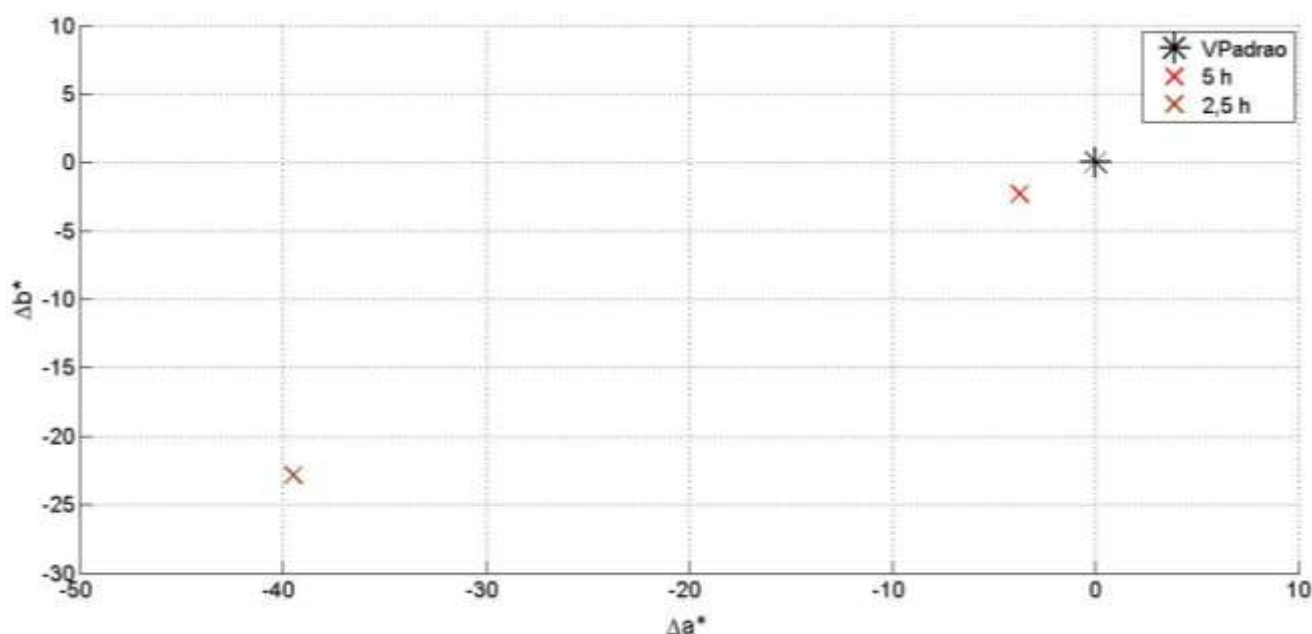


Figura 23 - Influência do tempo de fusão, nas coordenadas a^* e b^* , e comparação com padrão, para a composição original

Como foram estudados apenas dois tempos de fusão, não será dada uma grande relevância a este ponto. Não obstante, é possível verificar, pela figura 23, um afastamento muito acentuado da amostra fundida durante 2h30 ($\Delta C(\text{CO.t2,5}) = -45,32$, $\Delta h^{\circ}(\text{CO.t2,5}) = 5,30$), em relação ao padrão, encontrando-se com pouca vivacidade de cor. De facto, como se mostra na figura 23, a amostra fundida durante menos tempo tem valores de luminosidade muito baixos ($\Delta L^*(\text{CO.t2,5}) = -13,14$), indo na direção do preto

(diminuição de L^*) originando uma diferença total de cor bastante significativa ($\Delta E(\text{CO.t2,5}) = 47,48$).

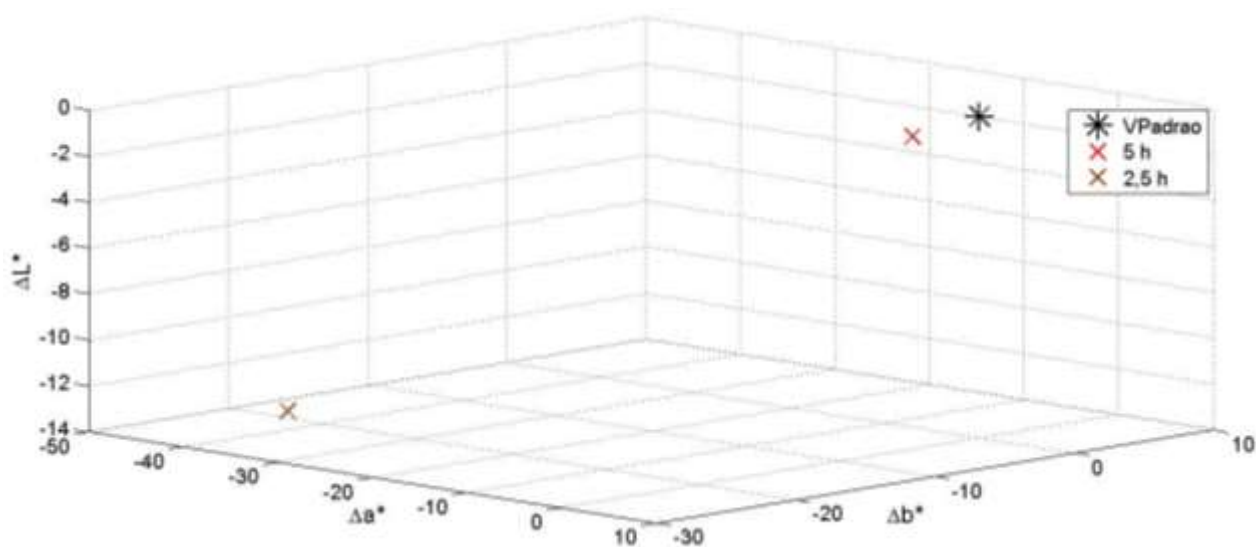


Figura 24 - Influência do tempo de fusão, nas coordenadas a^* , b^* e L^* , e comparação com padrão, para a composição original

Desta forma, pensa-se que a cor muito escura e quase opaca da amostra **CO.t2,5** possa ser resultado de uma fusão ineficiente originada pelo insuficiente tempo de fusão. Por esta razão, as fusões seguintes procederam-se com tempos de fusão de 5h de patamar, a 1300 °C.

4.3.3. Influência da percentagem de ZnO

4.3.3.1. Comportamento térmico

Para o estudo da influência do ZnO nas propriedades do vidro vermelho foram fundidas as composições indicadas na tabela 4. O comportamento térmico dos vidros foi avaliado por análises dilatométricas às amostras com as diferentes composições, obtendo-se as curvas presentes na figura 25 e os principais pontos (temperatura de transição vítrea e ponto de amolecimento dilatométrico) na tabela 9.

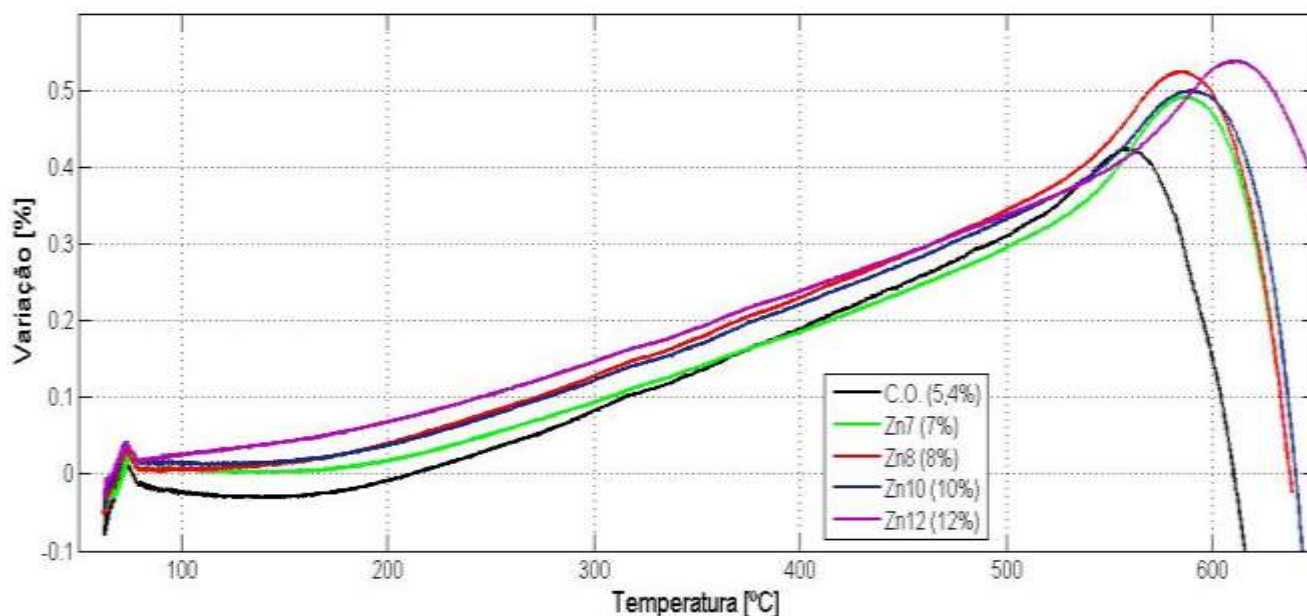


Figura 25 - Influência do ZnO nas curvas de dilatometria do vidro vermelho

Tabela 9 - Principais pontos retirados da dilatometria

Amostra	Temperatura de transição vítrea [°C]	Ponto de amolecimento dilatométrico [°C]
C.O.	526	558
Zn7	539	586
Zn8	535	584
Zn10	547	589
Zn12	564	611

Excetuando as composições **Zn7** e **Zn8**, o aumento da % de ZnO resulta num aumento tanto do ponto de amolecimento dilatométrico como da temperatura de transição vítrea, sendo estes aumentos de 9,5 e 7,2%, respetivamente, entre a composição original e **Zn12**.

Esta alteração do comportamento térmico do vidro por efeito da percentagem de ZnO poderá permitir variar os programas de tratamento térmico (por exemplo, no recozimento) conforme a percentagem de ZnO, por forma a avaliar a influência desta etapa no controlo da cor.

4.3.3.2. Efeito da composição na cor

Um dos pontos mais importantes deste trabalho, a nível laboratorial, foi o estudo da variação da cor do vidro vermelho com a variação da composição, nomeadamente com a concentração de ZnO. Nas figuras 26, 27 e 28 representam-se os resultados da quantificação das cores, nos parâmetros a^* , b^* e L^* , de vidros produzidos a partir de cargas com diferentes % de ZnO.

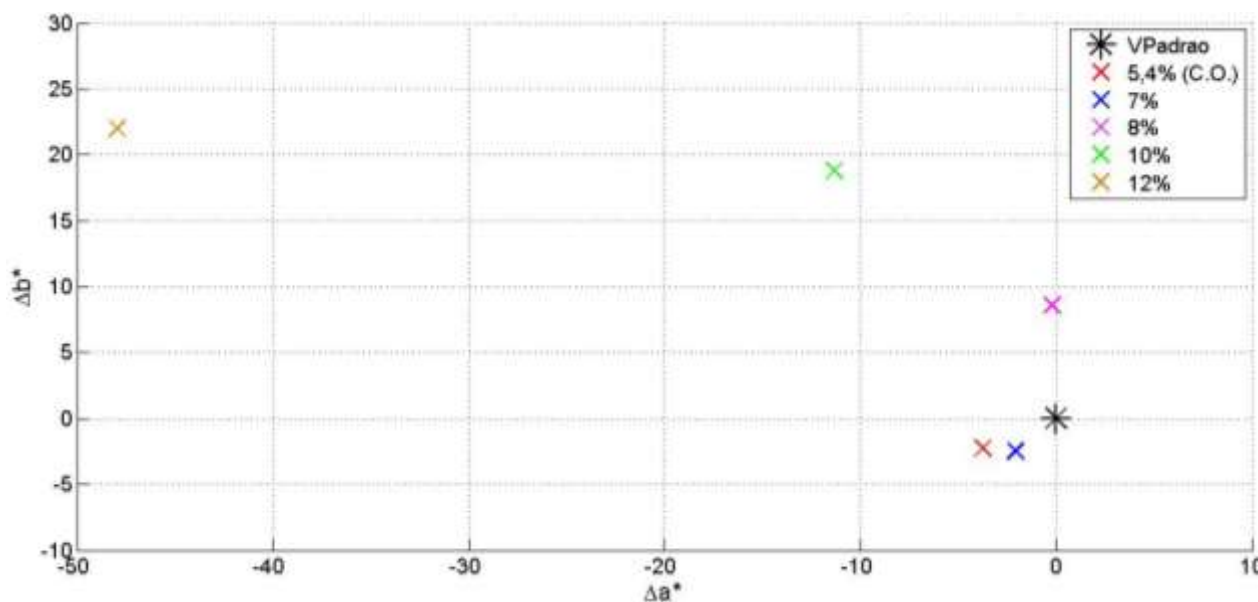


Figura 26 - Influência da composição do vidro, nas coordenadas a^* e b^* , comparativamente ao padrão

Na figura 26 mostra-se que a percentagem molar de ZnO tem, de facto, influência na cor obtida, com uma maior aproximação da coordenada a^* , ao padrão, por parte da

composição **Zn8** (8% ZnO - $\Delta a^* = -0,19$). A influência da diferença da coordenada b^* afeta também os valores de tonalidade e saturação, como presente na figura 27.

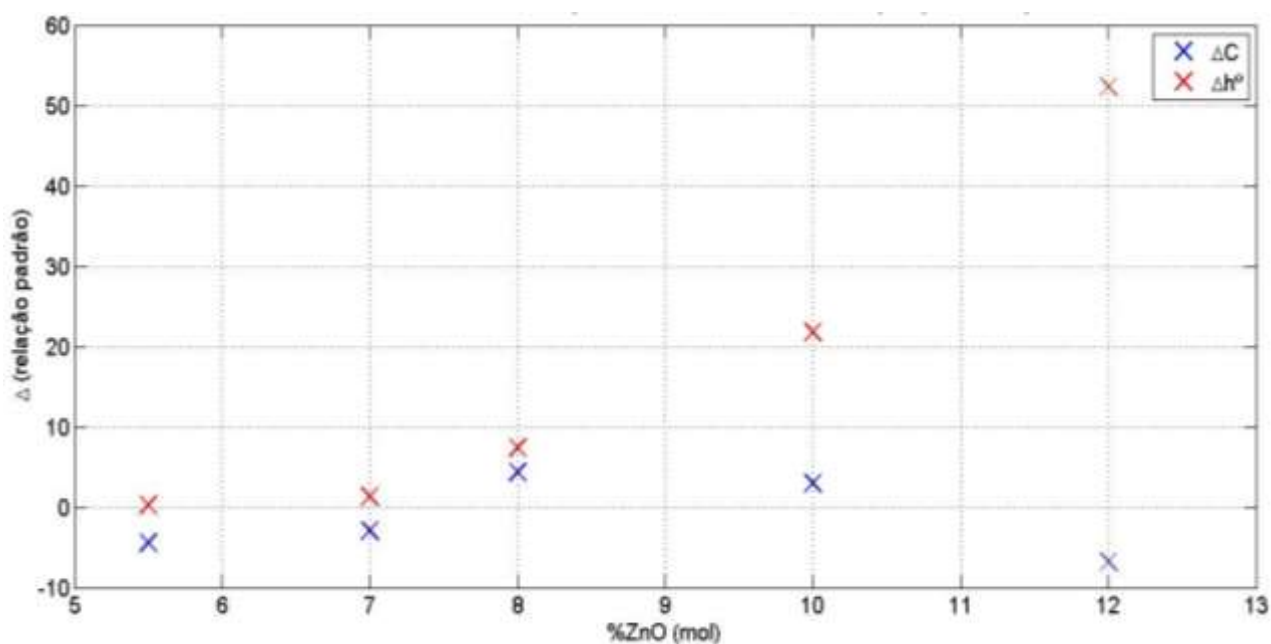


Figura 27 - Influência da composição do vidro, nas coordenadas C e h° , comparativamente ao padrão

É óbvio que existe uma aproximação acentuada ao padrão por parte das composições **CO.T13** (5,42% ZnO - $\Delta C = -4,37$ e $\Delta h^\circ = 0,32$) e **Zn7** (7% ZnO - $\Delta C = -2,96$ e $\Delta h^\circ = 1,29$), seguida pela **Zn8** ($\Delta C = 4,33$ e $\Delta h^\circ = 7,45$). As composições **Zn10** (10% ZnO - $\Delta C = 3,07$ e $\Delta h^\circ = 21,76$) e, principalmente, **Zn12** (12% ZnO - $\Delta C = -6,80$ e $\Delta h^\circ = 52,30$) apresentam resultados bem mais afastados do padrão, nomeadamente em termos de tonalidade.

Quando se parte para a representação tridimensional, incluindo a coordenada L^* - figura 28 – confirma-se que a variação da composição em ZnO influencia também a claridade e, consequentemente, a cor final.

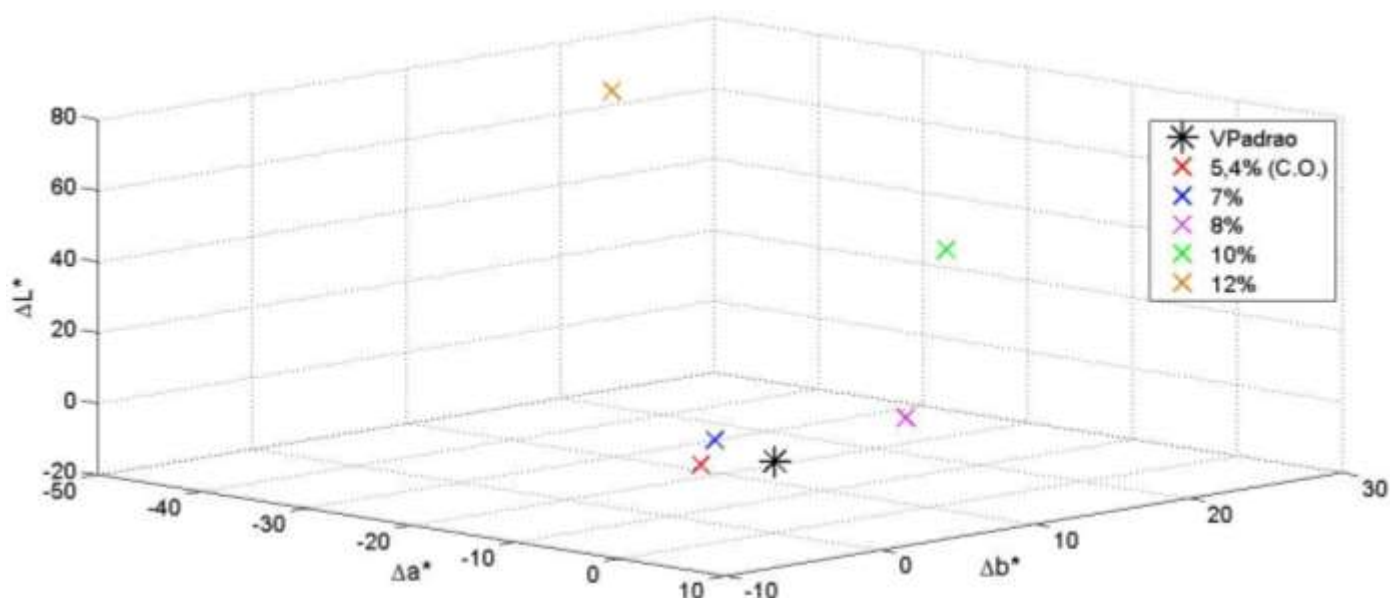


Figura 28 - Influência da composição do vidro, nas coordenadas a^* , b^* e L^* , comparativamente ao padrão

Com efeito, com o aumento da % de ZnO, a luminosidade das amostras tende a aumentar ($\Delta L^*(\text{CO.T13}) = -0,89$, $\Delta L^*(\text{Zn7}) = 6,96$, $\Delta L^*(\text{Zn8}) = 6,13$, $\Delta L^*(\text{Zn10}) = 40,60$, $\Delta L^*(\text{Zn12}) = 65,84$). O afastamento da cor do padrão é notório para as concentrações mais elevadas ($\Delta E(\text{Zn10}) = 46,17$, $\Delta E(\text{Zn12}) = 84,36$), havendo uma ligeira estabilização para as composições mais pobres em ZnO ($\Delta E(\text{CO.T13}) = 4,47$, $\Delta E(\text{Zn7}) = 7,67$, $\Delta E(\text{Zn8}) = 10,57$).

Os resultados mostraram que as concentrações mais baixas de ZnO dão lugar ao aparecimento da cor vermelha mais acentuada, dando-lhe valores perto do padrão, embora o aumento excessivo da % de ZnO encaminhe essa mesma cor para gamas do amarelo e, no extremo, do verde. Uma possível explicação para este fenómeno pode ser a influência direta do ZnO junto do pigmento, afetando o crescimento ou dispersão das nanopartículas: se, para quantidades entre 5,42 e 8% mol (6,88 a 10,02% peso), de ZnO, a formação de complexos $\text{Zn}(\text{S/Se})_4^{-6}$ pode ajudar à estabilização de partículas coloidais de $\text{CdS}_{0,723}\text{Se}_{0,277}$ [3], [5], a sua presença em excesso pode ter o efeito contrário, levando ao não crescimento dos mesmos.

Uma outra possível explicação, com implicações de carácter tecnológico, está relacionada com o efeito do ZnO na viscosidade. Como foi referido no estado da arte, o aumento da % ZnO diminui a viscosidade do fundido a alta temperatura, fazendo com que, no vazamento para o molde, o fundido “escorra” mais facilmente quando a

quantidade de ZnO é maior (no extremo, **Zn12**), do que nos casos em que as quantidades são menores (no extremo, **CO.T13**). A maior fluidez do fundido pode dificultar a formação e eventual agregação das partículas coloidais até dimensões capazes de afetar a passagem de luz e portanto a cor.

Por outro lado, a maior facilidade de vazamento do fundido, devido à menor viscosidade faz com que ele entre em contacto com o ar e com o molde (ainda que pré-aquecido) mais cedo, originando um arrefecimento mais rápido ficando, consequentemente, o vidro rígido mais cedo. Este aumento brusco da viscosidade, com a diminuição da temperatura, pode adicionalmente ser um impedimento ao crescimento adequado das nanopartículas, dificultando o aparecimento esperado da cor vermelha.

Esta possibilidade também encontra fundamento nos pontos anteriores, sobre o estudo **da influência na cor da temperatura e do tempo de fusão**. Mostrou-se que as fusões a temperaturas mais elevadas, ao originarem menores viscosidades do fundido, davam lugar a cores esverdeadas-transparentes, contrastantes com o vermelho da fusão a 1300 °C. Por sua vez, a amostra fundida durante apenas 2,5 horas originou uma cor muito escura, quase acastanhada e opaca. Tendo esse resultado em consideração, pensa-se que esta poderá não ter tido tempo suficiente para fundir por completo, tendo então uma viscosidade muito elevada.

Esta hipótese será explorada com mais pormenor no ponto seguinte.

4.3.3.3. Efeito da taxa de arrefecimento

As constatações experimentais anteriormente relatadas e a ocorrência do episódio retratado na figura 29 suscitaram o interesse num estudo mais detalhado sobre a influência da velocidade de arrefecimento do fundido na cor final do vidro.



Figura 29 - Diferentes cores obtidas numa fusão da composição Zn12

A figura 29 refere-se à fusão da composição **Zn12**, da qual resultou uma amostra vítrea com uma vasta gama de cores, desde o transparente até ao vermelho escuro, passando pelo amarelo, laranja e vermelho vivo. Este *degradé* de cores não teve origem aleatória, podendo relacionar-se com as condições em que decorreu o arrefecimento do fundido até ao vidro rígido. As zonas que arrefeceram mais perto do cadinho (cerâmico, baixa condutividade térmica), ou mesmo dentro dele, deram origem a pedaços que acabaram por ficar com a cor mais vermelha, mais escura. Porém, as zonas que arrefeceram mais afastadas e que sofreram um arrefecimento menos gradual, ficaram com cor mais clara, amarelada.

Desta forma, e para avaliar o efeito da taxa de arrefecimento, fundiu-se a composição **Zn10** e submeteu-se o fundido a a) arrefecimento brusco para dar uma frita; b) arrefecimento normal para molde e c) arrefecimento lento dentro do cadinho. As diferenças estão patentes na figura 30.

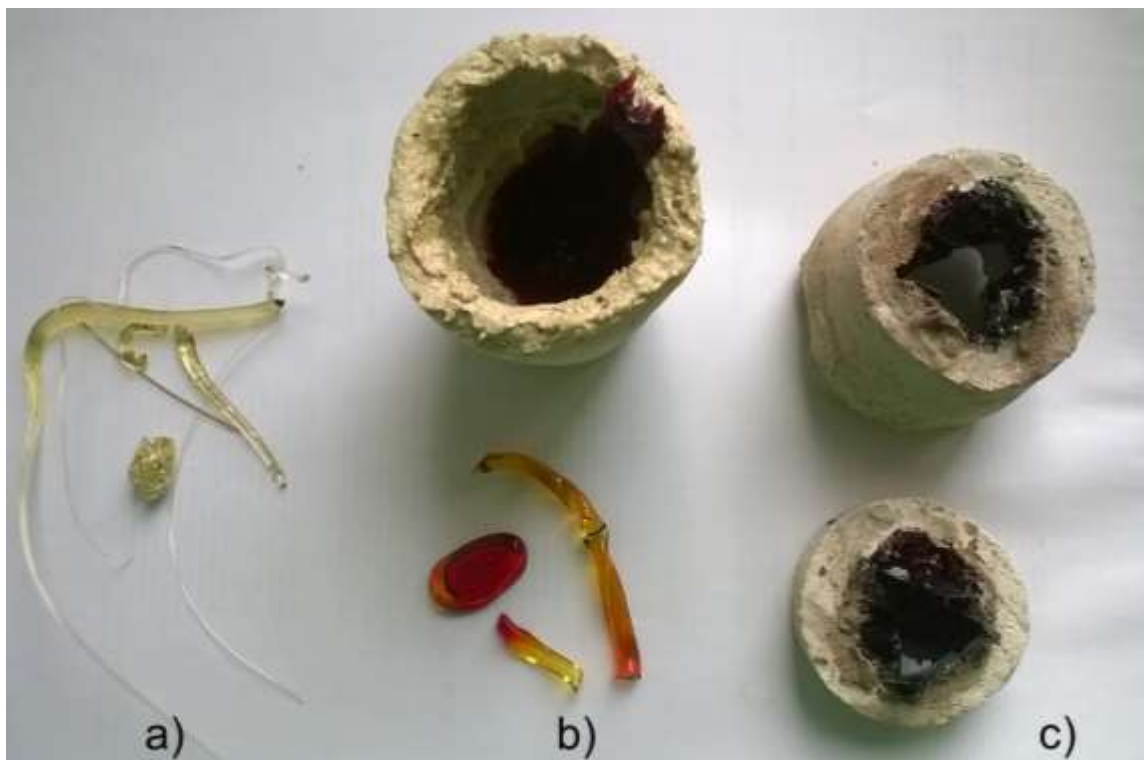


Figura 30 - Diferença de cor entre o vidro, com 10% de ZnO, resultante de frita (a), arrefecimento normal (b) e arrefecimento lento dentro do cadinho (c).

Como se observa na figura 30, o vidro arrefecido bruscamente (a) ficou com uma cor esverdeada transparente; a amostra que arrefeceu normalmente (b), acabou com uma cor vermelha alaranjada; e a que arrefeceu lentamente (c) apresentou uma cor final vermelha muito escura.

Assim, verifica-se que um arrefecimento mais lento (velocidade de arrefecimento a > b > c) origina um escurecimento de cor, muito possivelmente porque parecem garantidas as condições de viscosidade que podem ajudar ao rearranjo e crescimento mais eficaz das partículas coloidais, aumentando a sua capacidade de dispersão de luz e escurecendo a cor final. Propõe-se, assim, um controlo mais exigente da taxa de arrefecimento do vidro, como forma de substituição do tratamento térmico pós-recozimento – Para estes vidros, a temperatura de revelação recomendada deve ser

entre 550 e 700 °C [2], [5], mas a baixa T_g (547 °C) e PAD (589 °C) impossibilitam um aumento muito acentuado da temperatura de revelação.

4.3.4. Efeito do tempo de recozimento

O estudo do efeito do tempo de recozimento na cor foi realizado com amostras de vidro com a composição original. As figuras 31 e 32 mostram a forma como o tempo do patamar de recozimento, das amostras produzidas, interfere com a cor final do mesmo.

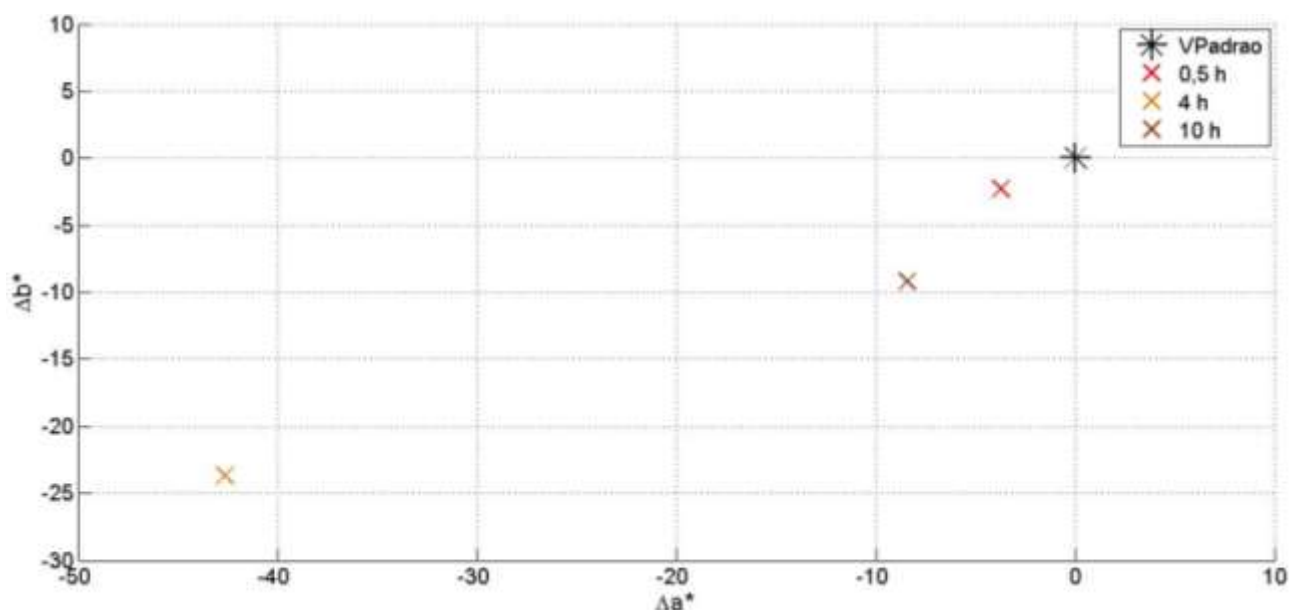


Figura 31 - Influência do tempo de recozimento, nas coordenadas a^* e b^* , e comparação com padrão, para a composição original

Da figura 31 tira-se a indicação de que o tempo de recozimento não parece interferir de forma lógica na cor: as amostras submetidas a um tempo de recozimento de 4 e 10 horas têm diferenças de tonalidade, em relação ao padrão, semelhantes ($\Delta h^{\circ}(\text{CO.r4}) = 4,27$ e $\Delta h^{\circ}(\text{CO.r10}) = 4,83$), o mesmo não sucedendo em relação à saturação. A amostra recozida com patamar de 4h apresenta valores mais centrais e aproximados da escala de cinzentos ($\Delta C(\text{CO.r4}) = -48,59$) enquanto a de 10h de recozimento, apesar ter uma cor menos viva, não conduz a resultados tão extremados ($\Delta C(\text{CO.r10}) = -11,51$). A comparação com a amostra recozida durante 30 minutos ($\Delta h^{\circ}(\text{CO.T13}) = 0,32$ e $\Delta C(\text{CO.T13}) = -4,37$), também não permite estabelecer uma relação lógica. Quando se expande a representação para o sistema tridimensional – figura 32 – o cenário torna-se um pouco mais confuso.

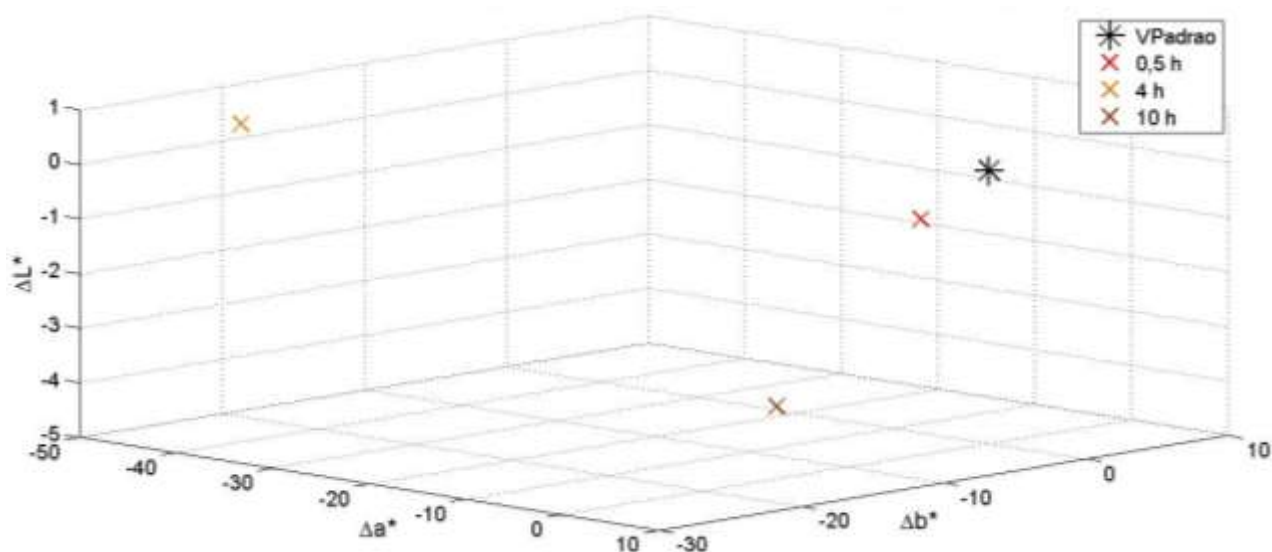


Figura 32 - Influência do tempo de recozimento, nas coordenadas a^* , b^* e L^* , e comparação com padrão, para a composição original

Analisando a figura 32, as amostras recozidas durante 0,5 e 4 horas encontram-se próximas, em termos de luminosidade ($\Delta L^*(\text{CO.T13}) = -0,89$ e $\Delta L^*(\text{CO.r4}) = 0,68$), e o afastamento da restante ($\Delta L^*(\text{CO.r10}) = -4,16$) não é muito significativo. No entanto, relativamente à diferença total de cor, em relação ao padrão, a discrepância é elevada entre as três condições (0,5 h - $\Delta E(\text{CO.T13}) = 4,47$, 4 h - $\Delta E(\text{CO.r4}) = 48,78$ e 10h - $\Delta E(\text{CO.r10}) = 13,16$).

Os resultados indicaram que o tempo de recozimento não afeta, de forma significativa e coerente, a cor final do vidro. A explicação pode estar relacionada com os valores da temperatura de recozimento utilizada. Como referido anteriormente, a literatura sugere temperaturas entre 550 °C e 700 °C para desenvolver as partículas coloidais, revelando assim a cor. No caso presente, a temperatura utilizada no recozimento é a mínima sugerida para desenvolver a cor e talvez sejam necessários tempos de patamar ainda mais longos ou, em alternativa, temperaturas de recozimento mais elevadas. No entanto, esta última ação, por se afastar a temperatura de recozimento, do valor de T_g , pode levar-se à deformação da peça, o que não é desejável na indústria.

Desta forma, as alterações de cor, aqui verificadas não devem ser atribuídas ao tempo de recozimento, mas sim a outros fatores não possíveis de identificar neste ponto.

4.4. Processo fabril – influência da percentagem de ZnO

A alteração da composição da carga, aumentando a quantidade de ZnO (de 6,02% em peso, para 11,04%) de carga, correspondendo a uma passagem de 5,42% para 9,98% molar, na composição do vidro, resultou na estabilização da cor vermelha, como indicaram os resultados de medidas de cor representados nas figuras 33 e 34.

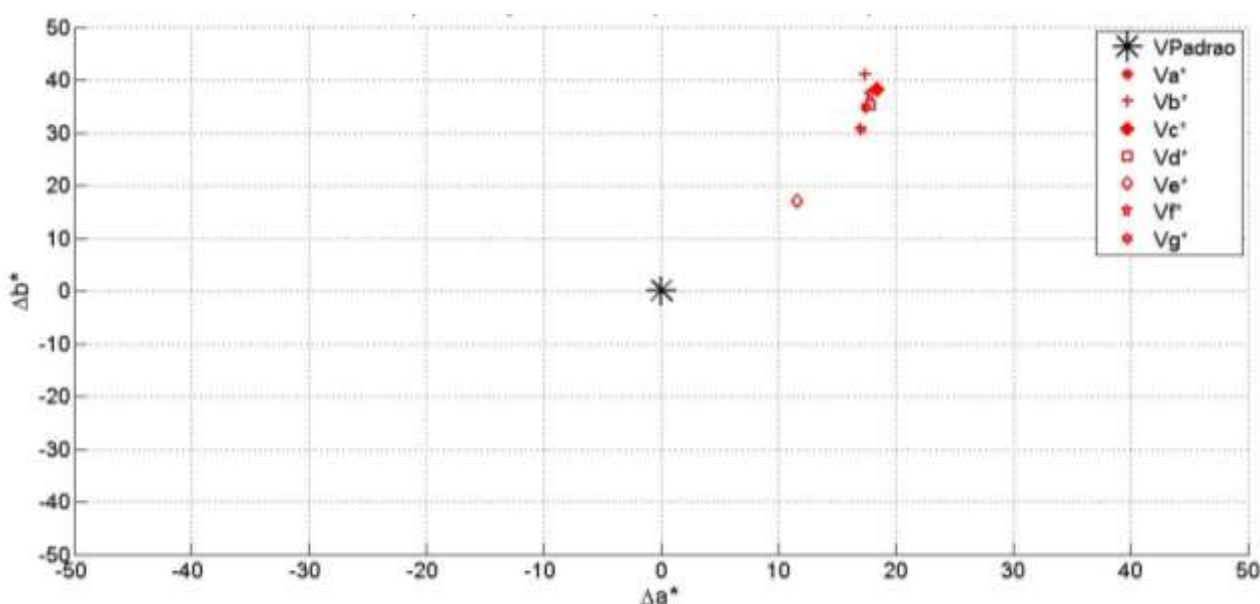


Figura 33 - Diferença das coordenadas a^* e b^* entre o vermelho padrão e diversas peças produzidas na fábrica, após alteração da carga

Analisando a figura 33, é evidente a estabilização da cor, apesar de, globalmente, os valores se terem afastado do valor padrão. De facto, tirando a amostra **Ve***, as restantes apresentam ΔC , em relação ao padrão, a variar entre 31,48 (**Va***) e 38,82 (**Vb***) e Δh° entre 15,46 e 21,86 (**Va*** e **Vb*** respetivamente).

Comparando estes resultados, com os obtidos no início do trabalho, aquando da identificação do problema, é notório que a variação de saturação e tonalidade é bem mais elevada agora que anteriormente. Esta evidência não deve ser interpretada como uma ocorrência negativa, apesar do distanciamento ao padrão: Na generalidade destas amostras, tanto para a coordenada a^* como a b^* , o afastamento do padrão dá-se no sentido do aumento da saturação, mantendo a cor no tom vermelho.

Acrescentando a esta análise a coordenada L^* , confirma-se o afastamento da cor em relação ao padrão – figura 34.

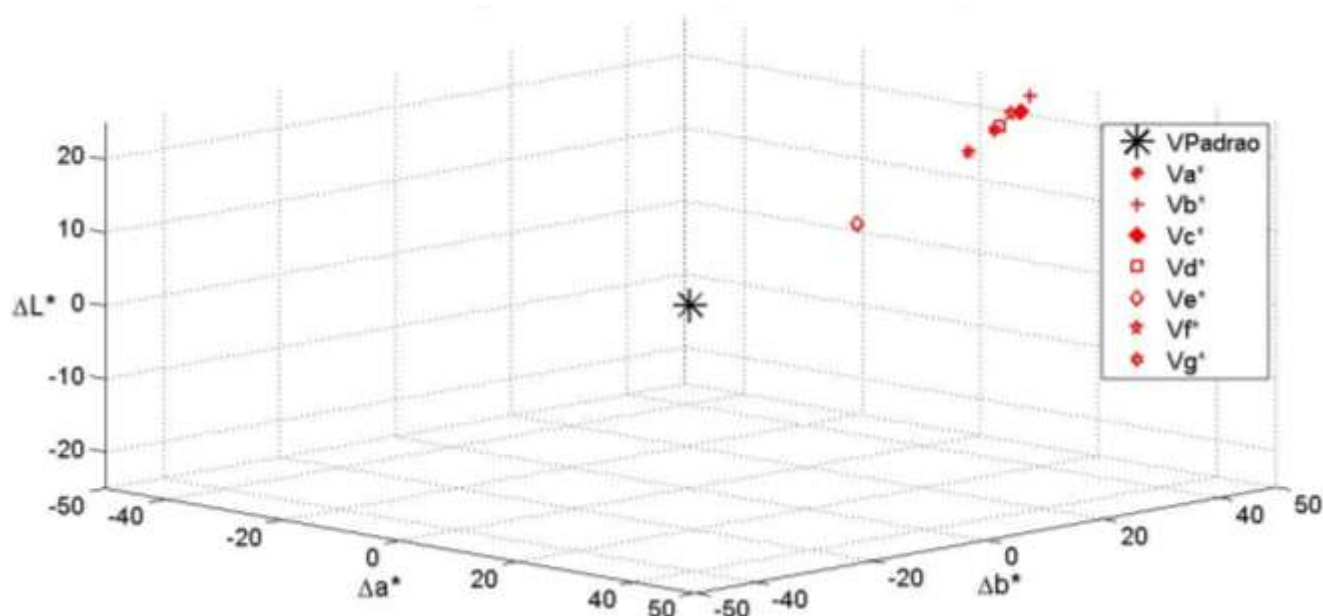


Figura 34 - Diferença das coordenadas a^* , b^* e L^* entre o vermelho padrão e diversas peças produzidas na fábrica, após alteração da carga

Com efeito, e se se excluir novamente Ve^* , verifica-se que a generalidade das peças aumenta bastante a coordenada L^* , resultando num ΔE entre 32,73 (Va^*) e 43,52 (Vb^*).

Neste ponto é necessário fazer uma pequena análise crítica a estes resultados de espectrofotometria de radiação UV-visível-IV. Algumas peças utilizadas para as leituras no espectrofotómetro apresentavam defeitos do tipo “corda térmica” e outros com origem na deficiente homogeneização do fundido, e que se apresentam como “nuvens” e “manchas” – figura 35. Estas ocorrências poderão ter contribuído para adulterar a correta leitura, aquando da análise.

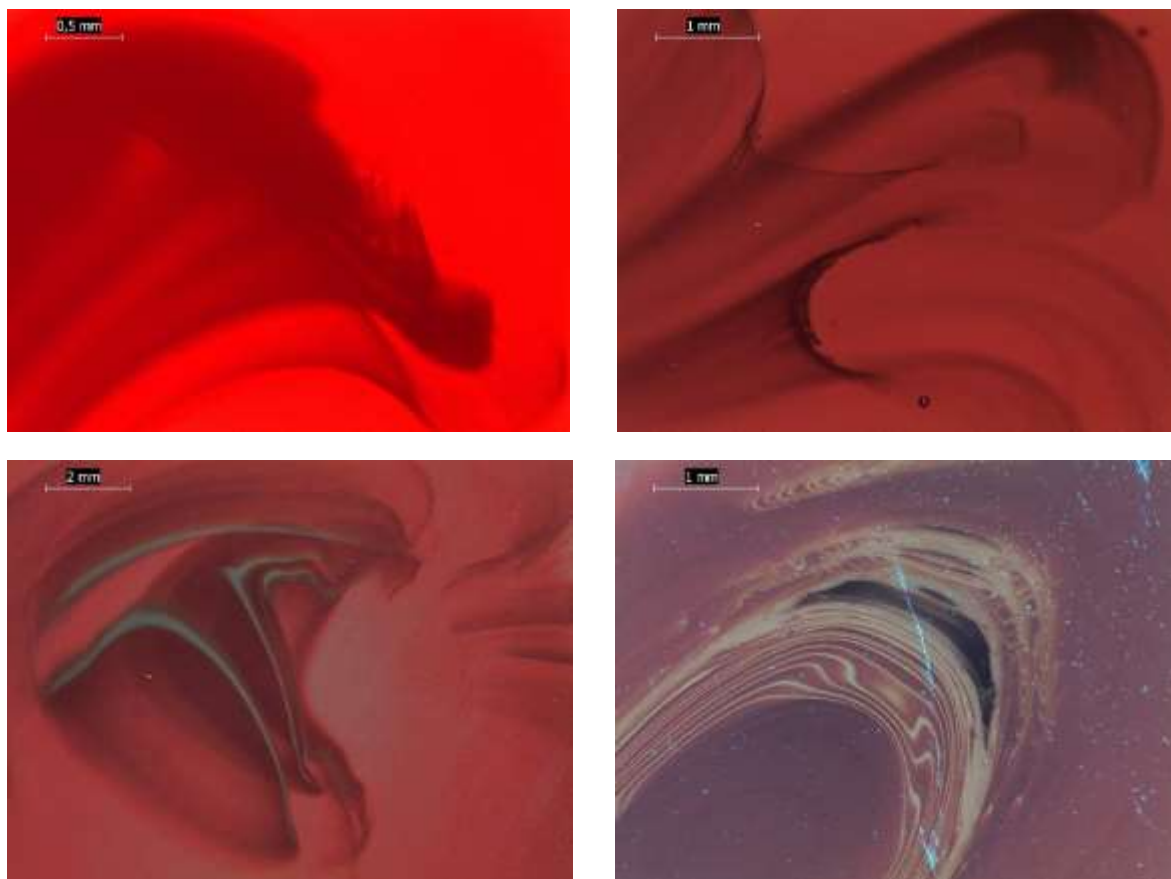


Figura 35 - Exemplos de alguns defeitos possíveis de adulterar a leitura do espectrofotómetro

Tal como referido anteriormente, o aumento da % ZnO, na carga, produziu a estabilização da cor vermelha do vidro obtido, numa tonalidade que agradou aos responsáveis da fábrica. No entanto, as manchas/sombras verdes, inicialmente detetadas continuaram a aparecer. Tendo-se concordado que este era um problema com origem no processo, implementaram-se algumas medidas de carácter preventivo como a) manutenção da atmosfera redutora (relação $O_2/CH_4 = 1,8$) no forno; b) limpeza regular do pote, da poche e da chaminé; c) não reaproveitamento do casco esverdeado; d) organização do local de trabalho; e e) aquecimento mais uniforme dos moldes de conformação. Da aplicação destas medidas resultaram efeitos muito positivos na produção. De facto, o aproveitamento de produção, que muitas vezes não chegava aos 40%, passou para cerca de 80-90%.

Para fazer uma avaliação aproximada do impacto económico na empresa da alteração da composição da carga do vidro vermelho, realizou-se um balanço simples, com base nos seguintes pressupostos:

- a) produção de vermelho, utilizando a carga completa, todos os dias (o que nem sempre se verifica),
- b) taxa de refugo inicial de 45% e a final 15% (para não se utilizar os cenários extremos),

Esta operação originou um crescimento da carga de matérias-primas na produção, devido ao aumento de cerca de 93,5% de ZnO, ou seja, incremento de 5,6% da carga total. Não obstante, esta ação é, facilmente compensado pela % de aproveitamento das novas peças de vidro, originando uma poupança estimada de 14,2%, no custo de matérias-primas. Esta microanálise económica não tem em consideração outras poupanças, como sejam o decréscimo dos gastos energéticos (devido ao menor tempo de produção, pelo maior aproveitamento de peças), diminuição da imprevisibilidade da cor, que gera constantes desafios ao planeamento e logística, entre outros.

4.5. Outras considerações – análise crítica

Chegando ao fim deste relatório, é necessário rever os passos dados e analisar criticamente todo o procedimento laboratorial. Primeiramente, todo o exercício experimental pretendeu ser uma simulação a escala laboratorial do trabalho industrial, feito no dia-a-dia fabril, o que traduz realidades completamente diferentes. Enquanto à escala laboratorial são feitas pequenas fusões com cargas de aproximadamente 40 g, num forno elétrico a trabalhar com tempos curtos e temperatura constante, as condições existentes na fábrica permitem a fusão de 400 kg de matérias-primas, durante 24 h e variações de temperatura ao longo deste período, sob uma atmosfera redutora sustentada pelo combustível *oxigás*.

Por outro lado houve também algumas dificuldades relacionadas com a caracterização do vidro e das partículas coloidais responsáveis pela cor, com a parca literatura existente no tema e com o tempo limitado para execução do trabalho. Assim, ao invés de oferecer uma solução única, deste trabalho resultou a identificação das variáveis relevantes no processo produtivo do vidro vermelho e a sugestão de diversas soluções, abordagens e boas práticas a adaptar pela empresa à realidade fabril. Alguns dos constrangimentos verificados a nível experimental tiveram a ver a forma das amostras fundidas em laboratório: além de formas irregulares, apesar do molde utilizado, nem

todas as amostras preparadas para as leituras no espectrofotômetro ficaram com espessura (entre 5 a 10 mm) semelhante à das peças utilizadas para identificar o problema (10 mm). A espessura das amostras interfere com a intensidade de radiação transmitida (eq. 4 e 5), o que pode ter afetado as leituras da cor. Uma das principais razões para a irregularidade das amostras tem a ver com a operação de vazamento. Os cadinhos de silimanite tinham elevada rugosidade interior, tornando difícil o escoamento do fundido e o pequeno número de fusões realizado para testar cada variável, ajuda a explicar os elevados desvios-padrão da quantificação das cores conforme mostram os valores na tabela do anexo C.

Capítulo 5

Conclusões e futuros desenvolvimentos

5. Conclusões e futuros desenvolvimentos

Com este trabalho foi possível retirar algumas conclusões importantes em relação à produção de vidro vermelho, recorrendo a um pigmento de sulfosseleneto de cádmio.

Primeiramente foi óbvio que as condições de produção industriais são completamente díspares das condições laboratoriais e consequentemente produzem resultados muito diferentes, embora justificáveis. De facto, essa divergência foi um dos principais desafios a ultrapassar e, ao mesmo tempo, um dos maiores fatores de aprendizagem.

Em termos de caracterização do vidro e do pigmento, uma conclusão importante a retirar deste trabalho foi que, possivelmente, os coloides de sulfosseleneto de cádmio, não são partículas cristalinas, como habitualmente referido na literatura, mas sim de natureza amorfa, como sugerido na imagem de TEM.

Quanto ao processo produtivo, é possível retirar algumas conclusões sobre a influência de algumas variáveis sobre a cor do vidro, a nível laboratorial. A temperatura de fusão ótima deve rondar os 1300 °C, verificando-se que para 1400 e 1500 °C a cor desestabiliza dando origem a cor verde. O tempo de fusão, para uma temperatura de 1300 °C, influencia a cor na medida em que, se for curto, como no caso de 2,5 h de fusão, pode ser insuficiente para que as matérias-primas fundam convenientemente, originando um vidro opaco e demasiado escuro. O tempo considerado ideal foi de 5 h, embora não se tenham testado tempos de fusão superiores. A composição, mais propriamente a percentagem de ZnO, parece ser a variável que mais efeito tem na cor. À medida que se aumenta a % de ZnO, a cor vai variando significativamente tornando o vermelho cada vez mais claro até ao extremo (12% ZnO) onde chega ao amarelo. No entanto, esta dependência pode ter origem na alteração de propriedades físicas do fundido, como a diminuição da viscosidade a alta temperatura, que aumenta a fluidez do fundido. Assim, a remoção de fundido do cadinho foi mais rápida, solidificando o vidro mais depressa, resultando numa possível maior dificuldade de formação das partículas coloidais com tamanhos adequados à dispersão da luz no vermelho. O tempo de recozimento não parece ter muita influência na cor final, uma vez que a temperatura utilizada (550 °C) é a mínima sugerida pela literatura para poder ter impacto na cor do vidro. No entanto, como o aumento de ZnO na composição do vidro também origina um aumento da Tg e do ponto de amolecimento dilatométrico, abre-se aqui uma janela de oportunidade para se testarem temperaturas um pouco mais elevadas.

A nível industrial, o que se verificou foi que a composição de ZnO que melhor satisfaz os requisitos produtivos e comerciais da fábrica é de cerca de 10% ZnO (mol), apesar da cor destas peças se afastar do padrão, acentuando assim as diferenças entre condições laboratoriais e industriais. A manutenção de boas práticas, como a limpeza e manutenção preventiva dos potes e o aquecimento uniforme dos moldes também contribuiu para a homogeneização da cor.

Dados os resultados obtidos neste trabalho, e considerando as visíveis diferenças entre o ambiente de investigação e as condições industriais, foram sugeridas algumas ações a implementar no futuro, por forma a complementar-se a informação recolhida e aproximar-se dos objetivos pretendidos, a referir:

- Consolidar o estudo da influência da percentagem de ZnO na cor do vidro;
- Estudar quantitativamente o efeito da taxa de arrefecimento do fundido na cor final do vidro;
- Avaliar o impacto de diferentes temperaturas de recozimento e tratamentos térmicos pós-recozimento na cor do vidro;
- Controlar melhor as condições de conformação e caldeamento das peças de vidro, a nível industrial;
- Procurar a substituição do pigmento atual por outro mais estável e “*amigo do ambiente*”;
- Aplicar o sistema CIE-Lab para quantificar mais exigentemente os padrões de cor e estabelecer as suas tolerâncias comerciais;

Referências

- [1] P. J. Doyle (edited by), *Glass Making Today*, 2nd ed. R.A.N. Publishers, 1994.
- [2] J. E. Shelby, *Introduction to glass science and technology*. The Royal Society of Chemistry, 1997.
- [3] J. M. F. Navarro, *El Vidrio*, 2nd ed. Madrid, 1991, pp. 467–508.
- [4] A. K. Varshneya, *Fundamentals of inorganic glasses*. Hartcourt Brace & Company, 1994.
- [5] W. Vogel, *Glass Chemistry*, 2nd ed. Berlin: Springer-Verlag, 1994.
- [6] M. H. F. Vaz Fernandes, *Introdução à ciência e tecnologia do vidro*, 1ª ed. Lisboa: Universidade Aberta, 2001.
- [7] S. Oliveira da Silva, *Tecnologia do Vidro*. Documento interno do DEMaC, 2000.
- [8] B. Potter and J. Simmons, “Quantum size effects in optical properties of CdS-glass composites.,” *Phys. Rev. B. Condens. Matter*, vol. 37, no. 18, pp. 10838–10845, Jun. 1988.
- [9] S. K. Apte, B. B. Kale, R. S. Sonawane, S. D. Naik, S. S. Bodhale, and B. K. Das, “Homogeneous growth of CdS/CdSSe nanoparticles in glass matrix,” *Mater. Lett.*, vol. 60, no. 4, pp. 499–503, Feb. 2006.
- [10] V. V. Ushakov, a. S. Aronin, V. a. Karavanskiĭ, and a. a. Gippius, “Formation and optical properties of CdSSe semiconductor nanocrystals in the silicate glass matrix,” *Phys. Solid State*, vol. 51, no. 10, pp. 2161–2165, Oct. 2009.
- [11] S. D. Naik, S. K. Apte, R. S. Sonawane, U. P. Mulik, and B. B. Kale, “Nanostructured CdS/CdSSe glass composite for photonic application,” *Pramana*, vol. 65, no. 4, pp. 707–712, Oct. 2005.
- [12] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic materials - science and engineering*. Springer, 2007.
- [13] T. Bring, “Red Glass Coloration - A Colorimetric and Structural Study,” Vaxjo University, 2006.
- [14] W. D. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. John Wiley & Sons, Inc., 2001, pp. S297–S301.
- [15] X-rite, “A Guide to Understanding Color Communication,” 2007.
- [16] “Determination of chromatic characteristics according to CIELab,” in *Method OIV-MA-AS2-11*, 2006.

- [17] E. C. Carter, Y. Ohno, M. R. Pointer, A. R. Robertson, R. Sève, J. D. Schanda, and K. Witt, *Colorimetry - Technical report*. COMMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE, 2004.
- [18] "Color Space Color Model." [Online]. Available: <http://www.colorcodehex.com/color-model.html>, consultado em julho de 2014.

Anexo A

“Receita” dos cadinhos de silimanite

Misturou-se silimanite com 3 granulometrias diferentes (700,0 g a aproximadamente 75 μm , 350,0 g entre 500 e 1000 μm e 175,0 g com tamanho de grão superior a 1000 μm), caulino *groleg* (875,0 g), argila (787,5 g) e alumina calcinada (262,5 g) a 1 litro de água e aproximadamente 15 ml de desfloculante *Reotan*®. A barbotina resultante é conformada por enchimento em moldes de gesso e esta “receita” permite produzir entre 10 a 12 cadinhos. Após secagem, entre 48 a 192h ao ar, os copos foram colocados num forno elétrico (*Termolab* com controlador *Eurotherm 2408*), a 1400 °C, durante 2 h com uma taxa de aquecimento de 10 °C·min⁻¹.

Anexo B

Instrução de trabalho para utilização do espectrofotômetro

- 1) Certificar que o cabo do espectrofotômetro está ligado ao computador;
- 2) Ligar espectrofotômetro (botão grande na lateral);
- 3) Abrir programa **UVProbe 2.42**, carregar em **connect**, esperar até acabar, carregar em **OK** e desligar o programa;
- 4) Abrir programa **Color Analysis** e esperar que faça a conexão;
- 5) Definir velocidade de análise: Carregar em Configure → **Control Parameters** → “fast” → **OK**;
- 6) Certificar que o interior do aparelho se encontra vazio (conforme a figura), **FECHAR BEM**, carregar em **baseline** e esperar;



- 7) Colocar a amostra no local indicado (conforme a figura), certificando que a peça cobre e se encontra em paralelo com as aberturas do feixe e **FECHAR BEM**;



- 8) Carregar em **STD read** e esperar pela análise;
- 9) No fim, abre uma janela de gravação – dar o nome pretendido, escolher a pasta de destino, carregar em **Save As** e fechar;
- 10) Retirar a amostra do aparelho;
- 11) Repetir os passos **5-8** consoante o número de amostras a analisar;
- 12) Análise dos dados:
 - a. Abrir ficheiros anteriores (nomeadamente padrões): **File** → **Open** (Seleccionar pasta e ficheiro) → **Open** → **Exit**;
 - b. Gráfico: Carregar em **Presentation** → **Color Plot** → **Plot** (para imprimir)
 - c. Tabela de dados: **Presentation** → **Table Data Print** → **Title** (para dar título e fazer algum comentário)
 - i. **Disk** → **Save** (para guardar em ficheiro .txt – Pasta Informação de Cores, no ambiente de trabalho);
 - ii. **Print** (para imprimir).

Manutenção preventiva

Inspeção	Frequência	Acção
Verificar limpeza do porta-amostras e câmara de ensaio	Diário	Abrir o espectrofotómetro (câmara de ensaio), verificar se há derrame ou sujidade. Limpar com cuidado, se necessário.
Verificar tempo de vida das lâmpadas	Semanal	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ligar espectrofotómetro; 2. Ligar o UV Probe e fazer connect; 3. Carregar Intrument → Configure → Lighting time of lamp; 4. Verificar tempo de utilização das lâmpadas WI e D2. Caso se aproximem das 2000 horas de utilização (+/- a cada 2 anos) proceder à substituição – capítulo 4.3 do manual “UV-3600 Instruction Manual” *
Verificar precisão do comprimento de onda	Anual	Seguir o capítulo 4.2.4 do manual “ UV-3600 Instruction Manual ” *

* Contactar o técnico reponsável.

Anexo C

Dados da espectrofotometria

Amostras indústria iniciais

Amostra	a *	b *	L *	C	h°	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	ΔC	Δh°	ΔE
Vpadrao	47,44	24,71	14,35	53,49	27,51	-	-	-	-	-	-
Va	55,10	36,91	21,41	66,32	33,82	7,66	12,2	7,06	12,83	6,55	16,04
Vb	46,48	26,80	15,55	53,65	29,97	-0,96	2,09	1,20	0,16	2,29	2,59
Vc	52,60	34,04	19,76	62,65	32,91	5,16	9,33	5,41	9,16	5,45	11,96
Vd	54,35	36,80	22,10	65,64	34,10	6,91	12,09	7,75	12,15	6,81	15,94
Ve	46,18	26,45	15,36	53,22	29,80	-1,26	1,74	1,01	-0,27	2,13	2,37
Vf	42,20	23,34	14,06	48,22	28,95	-5,24	-1,37	-0,29	-5,27	1,27	5,42
Vg	39,82	14,73	8,55	42,46	20,30	-7,62	-9,98	-5,80	-11,03	6,00	13,83
Vh	49,99	27,70	16,20	57,15	28,99	2,55	2,99	1,85	3,66	1,43	4,34
Vi	36,17	11,25	6,53	37,88	17,28	-11,27	-13,46	-7,82	-15,61	8,03	19,22
Vj	37,31	16,54	9,89	40,81	23,91	-10,13	-8,17	-4,46	-12,68	2,94	13,76
Vk	52,45	33,91	20,42	62,46	32,88	5,01	9,2	6,07	8,97	5,42	12,11
VI	48,19	27,99	16,25	55,73	30,15	0,75	3,28	1,90	2,24	2,51	3,86

Fusões laboratoriais

	Amostra	a *	média(a *)	desv.pad (a *)	b *	média(b *)	desv.pad (b *)	L *	média(L *)	desv.pad (L *)	C	hº	Δa *	Δb *	ΔL *	ΔC	Δhº	ΔE
Variação temperatura	Vpadiao	47,44	-	-	24,71	-	-	14,35	-	-	53,49	27,51	-	-	-	-	-	-
	CO.T15	-6,26	-	-	5,48	-	-	72,00	-	-	8,32	-41,20	-53,7	-19,23	57,65	-45,17	34,83	81,10
	CO.T14	-6,83	-	-	9,08	-	-	86,38	-	-	11,36	-53,05	-54,27	-15,63	72,03	-42,13	37,61	91,53
	CO.T13a	39,89	43,71	10,09	15,11	22,42	13,78	8,89	13,46	7,84	49,12	27,15	-3,73	-2,29	-0,89	-4,37	0,32	4,47
	CO.T13b	32,39			9,05			6,27										
	CO.T13c	58,84			43,09			25,21										
Tempo recozimento	CO.i4	4,79	-	-	1,05	-	-	15,03	-	-	4,90	12,36	-42,65	-23,66	0,68	-48,59	4,27	48,78
	CO.r10	39,01	-	-	15,50	-	-	10,19	-	-	41,98	21,67	-8,43	-9,21	-4,16	-11,51	4,83	13,16
	CO.i2.5	7,96	-	-	1,83	-	-	1,21	-	-	8,17	12,95	-39,48	-22,88	-13,14	-45,32	5,30	47,48
Variação Composição	Zn7a	49,68	45,38	4,33	27,29	22,23	5,72	16,27	21,31	12,10	50,53	26,10	-2,06	-2,48	6,96	-2,96	1,29	7,67
	Zn7b	38,88			13,64			8,20										
	Zn7c	47,57			25,75			39,46										
	Zn8a	40,21	47,25	6,24	15,66	33,32	20,03	9,95	20,48	12,53	57,82	35,19	-0,19	8,61	6,13	4,33	7,45	10,57
	Zn8b	44,94			20,94			12,21										
	Zn8c	56,61			63,37			39,28										
	Zn10a	41,96	36,11	15,17	27,25	43,63	20,64	55,36	54,95	7,75	56,56	50,33	-11,33	18,82	40,60	3,07	21,76	46,17
	Zn10b	53,01			74,50			43,33										
	Zn10c	13,35			28,85			66,17										
	Zn12a	-5,05	-0,50	7,99	13,80	46,69	39,10	83,97	80,19	3,87	46,69	270,61	-47,94	21,98	65,84	-6,80	52,30	84,36
	Zn12b	11,48			105,34			74,38										
	Zn12c	-7,93			20,93			82,22										

Amostras indústria pós-ZnO

Amostra	a*	b*	L*	C	h°	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	ΔC	Δh°	ΔE
Vpadrao	47,44	24,71	14,35	53,49	27,51	-	-	-	-	-	-
Va*	64,44	55,39	33,20	84,97	40,68	17	30,68	18,85	31,48	15,46	39,82
Vb*	64,80	65,74	39,46	92,31	45,41	17,36	41,03	25,11	38,82	21,86	51,14
Vc*	65,81	62,93	37,87	91,06	43,72	18,37	38,22	23,52	37,57	19,67	48,49
Vd*	65,30	59,87	36,25	88,59	42,52	17,86	35,16	21,90	35,10	17,97	45,11
Ve*	59,01	41,86	24,66	72,35	35,35	11,57	17,15	10,31	18,86	8,50	23,11
Vf*	65,32	61,92	37,56	90,00	43,47	17,88	37,21	23,21	36,51	19,26	47,36
Vg*	64,91	59,50	35,64	88,05	42,51	17,47	34,79	21,29	34,56	17,91	44,37